Beiträge zur Chemie von Berylliumverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

Dieter Schlosser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547927_0062

Beiträge zur Chemie von Berylliumverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Dieter Schlosser

aus Göggingen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 08. April 1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1982
bis November 1985 am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München
unter Leitung von

Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer danke ich für die Anregung
und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit,
sowie für seine großzügige persönliche Förderung.

Die Gebirge sind stumme Meister

und machen schweigsame Schüler

J.W. v. Goethe

für

Waltraud, Martin

und meine Eltern

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Dr. B. Wrackmeyer für seine Hilfe beim Erlernen der NMR-Spektroskopie in Theorie und Praxis, sowie für seine hilfreichen Diskussionen

- Frl. U. Stara für die hervorragend und mit viel Geschick ausgeführten präparativen Arbeiten

- Frau Dr. H. Prigge und Frl. Dr. A. Sebald, für die Unterweisung in den NMR-Techniken

- Herrn Dr. W. Storch und Herrn Dr. G. Fischer für anregende Diskussionen, insbesondere über Interpretation von Massenspektren.

- den Herren M. Huber und W. Straßberger für die gute Zusamarbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika

- Herrn H. Lenke für die Ausführung der glastechnischen Arbeiten, vor allem für den Bau der Hochvakuum-Apparatur.

- Frau D. Ewald für die Aufnahme der Massenspektren, Frau G. Hanatschek und Frau M. Schöninger für die Aufnahme von IR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Ausführung der Elementaranalysen, sowie Fr. E. Eichin für die Aufnahme von Routine-NMR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Beryllium 1

1.2 Das Element Beryllium 1

1.3 Atomdaten des Berylliums 3

1.4 Beryllium in seinen Verbindungen 3

1.4.1 Allgemeines 3

1.4.2 Möglichkeiten zur Erreichung höherer Koordinationszahlen 4

2 Aufgabenstellung 7

3 Eignung des Berylliumkernes für die NMR-Spektroskopie 8

3.1 Allgemeines 8

3.2 Für die NMR-Spektroskopie wichtige Daten des ^{9}Be-Kernes 9

3.3 Praktische Aspekte der ^{9}Be-NMR-Spektroskopie 9

4 Beschreibung der Ergebnisse 10

4.1 Der Reaktionsweg vom polymeren Berylliumchlorid zum monomeren Bis(dialkylamino)beryllium 10

4.1.1 Allgemeines 10

4.1.2 Addukt aus Berylliumchlorid und Diisopropylamin 13

4.1.3 Diisopropylaminoberylliumchlorid 20

4.1.3.1 Darstellungsmöglichkeiten für Diisopropylaminoberylliumchlorid 20

4.1.3.1.1 Aus dem Addukt Berylliumchlorid-Diisopropylamin 21

4.1.3.1.2 Komproportionierung von Bis(diisopropylamino)beryllium 22

4.1.3.1.2.1 mit Berylliumchlorid 22

4.1.3.1.2.2 mit Berylliumchlorid-Etherat 22

4.1.3.1.3 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumdiisopropylamid 23

4.1.3.1.4 Charakterisierung von Diisopropylaminoberylliumchlorid 24

4.1.3.1.4.1 Physikalische Daten 24

4.1.3.1.4.2 NMR-Spektren 24

4.1.3.1.4.3 IR-Spektrum 25

4.1.3.1.4.4 Massenspektrum 27

4.1.3.1.4.5 Struktur von Diisopropylaminoberylliumchlorid 29

4.1.4 Addukt von Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin 31

4.1.4.1 Adduktbildung aus Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin 32

4.1.4.2 IR-Spektren 37

4.1.5 Bis(diisopropylamino)beryllium 39

4.1.5.1 Bildungsmöglichkeiten für Bis(diisopropylamino)beryllium aus dem Addukt $^{i}Pr_2NBeCl\ HN^{i}Pr_2$ 39

4.1.5.2 Eigenschaften von Bis(diisopropylamino)-beryllium 40

4.1.6 Dimeres Bis(diisopropylamino)beryllium 40

4.1.7 Zusammenfassung 42

4.2 Reaktionen von Berylliumchlorid-Etherat mit sekundären Lithiumamiden 44

4.2.1 Allgemeines 44

4.2.2 Allgemeines zur Reaktion von Berylliumchlorid-etherat mit Lithiumamiden 44

4.2.3 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithium-2.2.6.6-tetramethylpiperidid 45

4.2.3.1 Allgemeines 45

4.2.3.2 Umsetzung bei -78 °C 47

4.2.3.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von TMPBeOEt 48

4.2.3.2.2 Struktur von TMPBeOEt 53

4.2.3.3 Umsetzung bei -100 °C 55

4.2.3.3.1 NMR-Spektren 55

4.2.3.3.2 IR-Spektrum 58

4.2.3.3.3. Massenspektrum 60

4.2.3.3.4 Struktur von TMPBeCl 63

4.2.4 Umsetzungen von Berylliumchlorid-Etherat mit mit Lithium^{t}butyltrimethylsilylamid 65

4.2.4.1 Umsetzung bei 0 °C 65

4.2.4.2 Umsetzung bei -78 °C 65

4.2.4.3 Umsetzung bei -100 °C 66

4.2.4.4 NMR-Daten 66

4.2.5 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumhexamethyldisilylamid 67

4.2.6 Zusammenfassung 69

4.3 Organo(amino)beryllium-Verbindungen 70

4.3.1 Allgemeines 70

4.3.2 Synthese von Organo(amino)beryllium-Verbindungen über Lithiumamide 71

4.3.3 ^{n}Butyl(diisopropylamino)beryllium 71

4.3.3.1 Darstellung von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ 71

4.3.3.2 NMR-Spektren 72

4.3.3.3 Struktur von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ 76

4.3.4 ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium 77

4.3.4.1 Allgemeines 77

4.3.4.2 Darstellung von $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$ 77

4.3.4.3 Charakterisierung 78

4.3.4.4 Darstellung von $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$ aus $^{t}BuBeCl$ und $LiN^{i}Pr_2$ 79

4.3.5 ^{n}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-beryllium 80

4.3.5.1 Allgemeines 80

4.3.5.2 Darstellung und Charakterisierung 81

4.3.5.3 NMR-Spektren 81

4.3.6 ^{t}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-beryllium 82

4.3.6.1 Allgemeines 82

4.3.6.2 Versuch der Darstellung aus $^{t}BuBeCl$ und LiTMP 84

4.3.6.3 Diskussion der NMR-Daten 85

4.3.7 Zusammenfassung 87

4.4 Insertionsreaktionen 89
4.4.1 Allgemeines 89
4.4.2 Insertionsreaktionen mit Schwefelkohlenstoff 89
4.4.2.1 Allgemeines 89
4.4.2.2 Reaktion von monomeren Bis(diisopropyl-aminoberyllium mit Schwefelkohlenstoff 90
4.4.2.2.1 Darstellung von Bis(diisopropyldithio-carbaminato)beryllium 91
4.4.2.2.2 Charakterisierung 92
4.4.2.2.2.1 Physikalische Daten 92
4.4.2.2.2.2 NMR-Spektren 92
4.4.2.2.2.3 Massenspektroskopische Untersuchung 94
4.4.2.2.2.4 IR-Spektrum 96
4.4.2.2.2.5 Röntgenstrukturbestimmung 98
4.4.2.3 Umsetzung von dimerem Bis(diisopropyl-amino)beryllium mit Schwefelkohlenstoff 102
4.4.2.3.1 Allgemeines 102
4.4.2.3.2 Versuch der Insertion von CS_2 103
4.4.2.4 Insertion von Schwefelkohlenstoff in monomeres Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino-beryllium und in monomeres Bis(^{t}butyltrimethylsilylamino)beryllium 104
4.4.2.5 Umsetzungen von trimeren Bis(dimethylamino)-beryllium mit Schwefelkohlenstoff 104
4.4.2.5.1 Allgemeines 104
4.4.2.5.2 Umsetzung in Methylenchlorid 105

4.4.2.5.3 Umsetzung bei höherer Temperatur und anderen Lösungsmitteln 107

4.4.2.6 Zusammenfassung 107

4.4.2.7 Umsetzung von dimeren Diisopropylamino-berlliumchlorid mit Schwefelkohlenstoff 108

4.4.2.7.1 Allgemeines 108

4.4.2.7.2 Durchführung 109

4.4.2.8 Versuch der Umaminierung von Bis(diiso-propyldithiocarbaminato)beryllium mit TMPH 109

4.4.3 Insertionen mit Kohlendioxid 110

4.4.3.1 Allgemeines 110

4.4.3.2 Umsetzung von Bis(diisopropylamino)beryl-lium mit Kohlendioxid 110

4.4.3.2.1 Darstellung von Bis(diisopropylcarb-aminato)beryllium 111

4.4.3.2.2 Physikalische Daten 111

4.4.3.2.3 NMR-Spektren 111

4.4.3.2.4 IR-Spektrum 113

4.4.3.3 Basisches Diisopropylcarbaminatoberyllium 116

4.4.3.3.1 Physikalische Daten 116

4.4.3.3.2 NMR-Spektren 117

4.4.3.3.3 IR-Spektrum 119

4.4.3.3.4 Massenspektrum 121

4.4.3.4 Umsetzung von dimeren Bis(diisopropylamino)-beryllium mit Kohlendioxid 123

4.4.3.4.1 Allgemeines 123

4.4.3.4.2 Umsetzung in Methylenchlorid 123

4.4.3.4.3 Physikalische Daten 124

4.4.3.4.4 NMR-Spektren 124

4.4.3.4.5 IR-Spektrum 125

4.4.3.4.6 Umsetzung in Toluol 127

4.4.3.4.6.1 Charakterisierung 127

4.4.3.5 Umsetzung von Bis(2.2.6.6-tetramethyl-piperidino)beryllium mit Kohlendioxid 128

4.4.3.5.1 Physikalische Daten 128

4.4.3.5.2 NMR-Spektren 128

4.4.3.5.3 IR-Spektrum 129

4.4.3.6 Umsetzung von trimeren Bis(dimethylamino)-beryllium mit Kohlendioxid 131

4.4.3.6.1 Allgemeines 131

4.4.3.6.2 Versuchsdurchführung 132

4.4.3.6.3 NMR-Spektren 132

4.4.3.6.4 IR-Spektrum 133

4.4.3.7 Zusammenfassung 135

4.5 Reaktionen von Diisopropylaminoberylliumchlorid 137

4.5.1 Allgemeines 137

4.5.2 Substitution mit Lithiumboranat 138

4.5.2.1 Umsetzung bei RT 138

4.5.2.2 Umsetzung bei -78 °C 138

4.5.2.3 Diisopropylaminoberylliumboranat 141

4.5.2.3.1 Darstellung 141

4.5.2.3.2 Physikalische Daten 141

4.5.2.3.3 NMR-Spektren 141

4.5.2.3.4 IR-Spektrum 143

4.5.2.3.5 Röntgenstrukturbestimmung 145

4.5.3 Substitution mit Kalium^{t}butylat 149

4.5.3.1 Allgemeines 149

4.5.3.2 Darstellung und Charakterisierung 149

4.5.3.2.1 NMR-Spektren 149

4.5.4 Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten 151

4.5.4.1 Allgemeines 151

4.5.4.2 Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit Bor- und 152

Aluminiumtrihalogeniden 152

4.5.4.3 Diskussion der NMR-Verschiebungen 153

4.5.5 Adduktbildung mit Pyridin 153

4.6 Einzelreaktionen 156

4.6.1 Umsetzung von monomeren Bis(2.2.6.6-tetram 156

methylpiperidino)beryllium mit Methanol

4.6.2 Versuch der Beryllat-Bildung an monomerem Bis- 158

(diisopropylamino)beryllium mit Lithiumamiden 158

4.6.3 Umsetzung von $LiNH^{t}Bu$ mit $BeCl_2$ $2Et_2O$ 158

4.6.3.1 Charakterisierung

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse 161

5 Eperimenteller Teil 165

5.7 Versuche zu Kapitel 4.1 176

5.8 Versuche zu Kapitel 4.2 189

5.9 Versuche zu Kapitel 4.3 203

5.10 Versuche zu Kapitel 4.4 212

5.11 Versuche zu Kapitel 4.5 226

5.12 Versuche zu Kapitel 4.6 232

6 Literaturverzeichnis 236

7 Lebenslauf 239

Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl
Et	Ethyl
^{i}Pr	iso-Propyl
^{n}Bu	n-Butyl
^{t}Bu	tert.-Butyl
R, R'	Alkyl, Aryl
Ether	Diethylether
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Zersp.	Zersetzungspunkt
RT	Raumtemperatur
TT	Tieftemperatur
HT	Hochtemperatur
h	Stunden
min	Minuten
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qi	Quintett
sep	Septett
δ	Chemische Verschiebung in ppm
h(1/2)	Halbhöhenbreite in Hz

1 Einleitung

Beryllium wurde bereits 1797 von Louis Nicolas Vauquelin entdeckt, 1828 von Friedrich Wöhler aus Berylliumchlorid durch Reduktion mittels Kalium elementar dargestellt und 1898 von Paul Lebeau durch Schmelzelektrolyse von Natriumberylliumfluorid, $NaBeF_3$, in reiner Form erhalten [1].

Obwohl Beryllium als vergleichsweise seltenes Element bereits relativ frühzeitig entdeckt worden war, ist die Chemie seiner Verbindungen bis heute verhältnismäßig wenig erforscht. Die wässrige Chemie seiner Salze wurde einigermaßen ausführlich untersucht, desgleichen die Fluoroberyllate als Modellsysteme der Silicate, während man seine nichtwässrige Chemie einschließlich der Berylliumorganyle als lückenhaft zu bezeichnen hat.

Dies liegt wohl daran, daß Beryllium und seine Verbindungen eine außerordentlich hohe Toxicität und vermutlich auch Cancerogenität, insbesondere bei Aufnahme durch die Atmung, aufweisen, die eine breite industrielle Anwendung ausschließen, und daß sehr vielen Verbindungen des Berylliums eine extrem hohe Hydrolyseempfindlichkeit zu eigen ist.

1.1 Das Element Beryllium

Beryllium zählt zu den selteneren Elementen und ist mit 5×10^{-4} Gewichtsprozenten am Aufbau der Erdrinde einschließlich der Luft- und Wasserhülle beteiligt. In der Natur kommt Beryllium nur in der Form von Verbindungen vor, wobei das am häufigsten

vorkommende Mineral der Beryll, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, sowie dessen chromhaltige Abart als Smaragd und der eisenhaltige Aquamarin geschätzte Edelsteine sind.

Mit der Ordnungszahl 4 steht das Beryllium in der 2. Periode und der 2. Hauptgruppe des Periodensystems. Es gehört damit zu den Erdalkalimetallen, doch weicht es in einer Reihe seiner chemischen Eigenschaften von denen seiner höheren Homologen ab. In seinen Reaktionen zeigt es viel Gemeinsamkeit mit dem Aluminium, zu dem es im Periodensystem in Schrägbeziehung steht. Auch weist es eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit den Elementen Zink und Cadmium der II. Nebengruppe des Periodensystems auf.

In der Natur kommt ausschließlich das Isotop $^{9}_{4}Be$ vor. Entsprechend seiner Ordnungszahl 4 besitzt das Beryllium 4 Elektronen, von denen sich jeweils 2 im 1s und 2s Orbital befinden. Entsprechend den 2 Valenzelektronen ist das Beryllium zweiwertig. In der überwiegenden Mehrzahl seiner Verbindungen besitzt es jedoch die Koordinationszahl 4, wobei die beiden Valenzelektronen in tetraedrisch ausgerichtete sp^3-Hybridorbitale eingebracht werden.

1.2 Atomdaten des Berylliums

Für das Beryllium beträgt der Kovalenzradius 111 pm, während er für das Be^{2+}-Ion nur noch zu 31 pm bestimmt werden konnnte. Als Ionisationsenergie wurde für das 1. Elektron 1226 $kJxmol^{-1}$, für das 2. Elektron 2987 $kJxmol^{-1}$ gemessen, die damit die höchsten innerhalb der Gruppe der Erdalkalimetalle sind [2]. Das Normalpotential Be/Be^{2+} ist mit -1.847 V stark negativ, die Elektronegativität beträgt 1.47 [3].

1.3 Beryllium in seinen Verbindungen

1.3.1 Allgemeines

Bei der Betrachtung der Verbindungen des Berylliums muß zwischen der wäßrigen und der nichtwäßrigen Chemie unterschieden werden, ferner zwischen Lösungszustand und Festkörper.

In wäßriger Lösung liegt das Beryllium nur in Form des aquatisierten Be^{2+} oder von Komplexen vor. Im wäßrigen System bildet sich bevorzugt und pH-abhängig der Tetraaquao-Komplex $\left[Be(H_2O)_4\right]^{2+}$. Bisher wurde in wäßrigen Systemen noch kein von der Koordinationszahl 4 abweichender Komplex gefunden.

Variabler ist die Koordinationsmöglichkeit in nichtwäßrigen Systemen. Hier sind bisher die Koordinationszahlen 2, 3 und 4 bekannt. Die Koordinationszahl 2 liegt im monomeren Bis-(^{t}butyl)beryllium [4], die Koordinationszahlen 3 und 4 im trimeren Bis(dimethylamino)beryllium [5] vor. Die Koordinationszahlen 2 und 3 können dabei durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten die die Trimerisierung verhin-

dern, erreicht werden.

1.3.2 Möglichkeiten zur Erreichung höherer Koordinationszahlen

In monomeren, kovalenten Verbindungen des Berylliums vom Typ BeX_2 (X = einwertiger Ligand) besitzt das Beryllium-Atom nur ein energiereiches Elektronenquartett. Diesen energetisch ungünstigen Zustand sucht es zu vermeiden. Hierzu stehen ihm in Analogie zu den kovalenten Borverbindungen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. durch Ausbildung von Dreizentrenbindungen

Diese bilden sich, wenn der Substituent wie im Berylliumwasserstoff $(BeH_2)_n$ oder dem Dimethylberyllium $(BeMe_2)_n$ nur ein Elektron zur Bindung beisteuern kann. Durch die Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen werden nicht nur die Valenzelektronen des Berylliums beansprucht, sonderen zugleich die Koordinationszahl 4 erreicht. Abb. 1 zeigt die experimentell ermittelte Topologie von Dimethylberyllium.

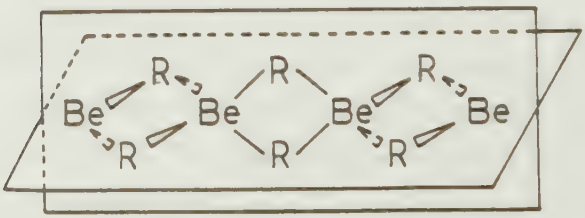


Abb. 1: Topologie von polymeren Dimethylberyllium, $(BeMe_2)_n$, R = Me

2. durch (pp)π-Rückbindung

Im auf 750 °C erhitzten Berylliumchloriddampf liegen monomere, lineare $BeCl_2$-Moleküle vor. Durch Elektronenbeugung konnte gezeigt werden, daß im monomeren $BeCl_2$ der Be-Cl-Abstand mit 177 pm [6] signifikant kürzer ist, als im Festkörper, wo er 202 pm [7] beträgt. Die Verkürzung um 25 pm läßt sich nur mit einem starken (pp)π-Rückbindungsanteil erklären. Das monomere $BeCl_2$ wird durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen

beschrieben.

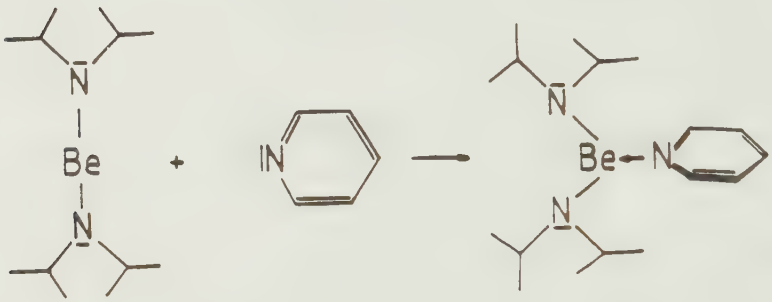
Die Tendenz zur Ausbildung von (pp)π-Rückbindungen ist beim Beryllium jedoch wesentlich geringer als beim Bor, da die Bindungsabstände größer und die Überlappung der p-Orbitale dementsprechend geringer sind.

3. durch Addukt-Bildung

Das Be^{2+}-Ion, wiederum in Analogie zum Bor, ist eine harte Lewis-Säure, die mit Lewis-Basen stabile Addukte bildet. Geeignet sind hierzu Elektronenpaardonatoren wie Wasser, OH^-, Fluorid-Ion, Ether oder Ammoniak und Amine.

Das Beryllium ist hierbei bestrebt, die Koordinationszahl 4 zu erreichen und addiert im allgemeinen 2 Moleküle der Lewis-

Base. Nur wenn der sterische Anspruch der Liganden groß genug ist, kann auch die Koordinationszahl 3 stabilisiert werden. Elektronische Gegebenheiten spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle. Ein Beispiel für ein Addukt mit der Koordinationszahl 3 für das Beryllium ist das 1:1 Addukt von Pyridin an monomeres Bis(diisopropylamino)beryllium [8].

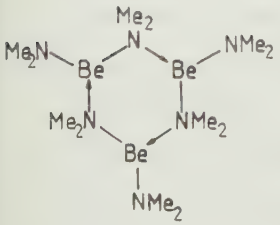


2 Aufgabenstellung

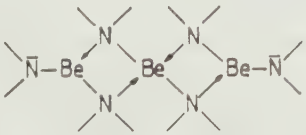
Nachdem R. Fricke und R. Röbcke [5] bei der Untersuchung von Addukten verschiedener Amine an wasserfreies Berylliumchlorid nur solche mit der Koordinationszahl 4 eindeutig charakterisieren konnten, lag ein Ziel dieser Arbeit darauf, den Bildungsmechanismus der monomeren Bis(dialkylamino)beryllium-Verbindungen aufzuklären, und dabei zu untersuchen, ob dabei Addukte mit der Koordinationszahl 3 als Zwischenstufen auftreten.

Da durch die Arbeiten von G.E. Coates und F. Glockling [6], R.A. Kovar und G.L. Morgan [7] sowie J.L. Attwood und G.D. Stucky [8] gezeigt wurde, daß die Berylliumamide verschieden zu den vergleichbaren Borverbindungen reagieren, lag das Hauptinteresse dieser Arbeit daran, die Reaktionsmöglichkeiten des Berylliums bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten zu untersuchen.

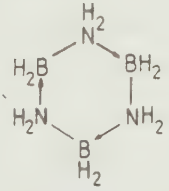
Der Unterschied in der Chemie des Berylliums zum Bor wird bereits bei der Betrachtung der folgenden Strukturen deutlich:



I



II

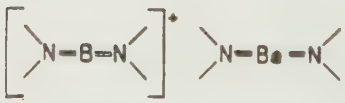


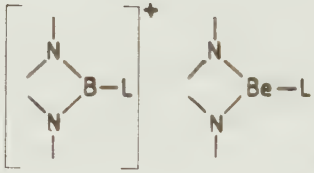
III

I zeigt die lange Zeit vermutete Struktur von trimeren Bis(dimethylamino)beryllium, das jedoch linear gebaut nach Struktur II vorliegt. Es besteht keine Analogie zu dem nach Struk-

tur III vorliegendem Cyclotriborazan.

Daneben sollte untersucht werden, ob sich in Analogie zu den von H. Nöth und R. Staudigl[12] synthetisierten 2-fach koordinierten Bor-Kationen isoelektronische Beryllium-Stickstoff-Systheme, bzw. die zu den 3-fach koordinierten Bor-Kationen, $(R_2N)_2BL^+$, entsprechenden Beryllium-Verbindungen darstellen lassen.





3 Eignung des Berylliumkernes für die NMR-Spektroskopie

3.1 Allgemeines

Zu einem wichtigen Hilfsmittel in der Erforschung der nichtwäßrigen Chemie des Berylliums hat sich die ^{9}Be-NMR-Spektroskopie entwickelt. So war es z.B. mit ihrer Hilfe möglich, die Struktur des trimeren Bis(dimethylamino)berylliums eindeutig zu belegen. Leider sind bis heute nur relativ wenige ^{9}Be-Shifts publiziert, so daß eine sichere Zuordnung der δ ^{9}Be-Werte nur im begrenztem Umfang möglich ist. 1981 faßten D.F. Gaines, K.M Coleson und D.F. Hillenbrand [13] die bis dahin bekannten 31 δ ^{9}Be-Werte zusammen, zu denen bis heute nur wenige hinzugekommen sind.

3.2 NMR-spektroskopisch wichtige Daten des ^{9}Be-Kernes

In der Natur kommt $^{9}_{4}$Be zu 100 % vor und gehört damit zu den wenigen Reinisotop-Elementen. Es besitzt einen Kernspin von I = 3/2. Die Resonanzfrequenz beträgt 14.0518 MHz bei einem Magnetfeld von 2.348 Tesla, = 100 MHz für ^{1}H. Die langitutinale Relaxationszeit T_1 liegt zwischen 10^{-2} und 20 Sekunden. Das gyromagnetische Verhältnis bei ^{9}Be beträgt 3.7589, sein Kernquadrupolmoment 5.2 x 10^{-2} barn, was etwa 70% des Quadrupolmomentes des ^{11}B-Kernes entspricht. Die Empfindlichkeit des ^{9}Be-Kernes relativ zum ^{1}H-Kern = 1 ist mit 0.0139 gering. Im Vergleich zum ^{13}C-Kern beträgt sie jedoch 78.8 und ist damit um einen Faktor 10 kleiner als die des ^{11}B-Kernes.

3.3 Praktische Aspekte der ^{9}Be-NMR-Spektroskopie

Auf Grund des relativ hohen Kernquadrupolmomentes des ^{9}Be-Kernes ändert sich die transversale Relaxationszeit T_2 in Abhänigkeit von der Symmetrie der Anordnung der Liganden um das Beryllium. Dies wird in den Halbhöhenbreiten der Resonanzsignale deutlich, die zwischen 1.5 und 300 Hz variieren. Die Halbhöhenbreite wird dabei umso größer, je unsymmetrischer die Ladungsverteilung um das Beryllium herum ist. Die transversale Relaxationszeit T_2 geht dabei direkt nach

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

ein.

Wie in dieser Arbeit noch gezeigt werden wird, ist durch die unterschiedliche Halbhöhenbreite eine Unterscheidung zwischen 4-, 3- und 2-fach koordiniertem Beryllium möglich.

4 Beschreibung der Ergebnisse

4.1 Der Weg vom polymeren Berylliumchlorid zum monomeren Bis(dialkylamino)beryllium

4.1.1 Allgemeines

Bis(dialkylamino)beryllium-Verbindungen lassen sich nach dem allgemeinen Schema

$$BeCl_2 + 2\,Et_2O + 2\,LiNR_2 \xrightarrow[-2\,Et_2O]{} Be(NR_2)_2 + 2\,LiCl$$

durch Salzeliminierung [16] darstellen.

Die Triebkraft der Reaktion ist dabei die Bildung des thermodynamisch stabilen und weitgehend unlöslichen Lithiumchlorids. Bei sterisch sehr anspruchsvollen Resten wie dem 2.2.6.6 Tetramethylpiperidino-Rest (= TMP) ist dies die einzige Darstellungsmöglichkeit [8].

Bei sterisch weniger anspruchsvollen Amidresten kann die Darstellung auch über die Adduktbildung des freien Amines mit dem festen $BeCl_2$ und anschließender HCl-Eliminierung mittels $^{n}BuLi$ nach

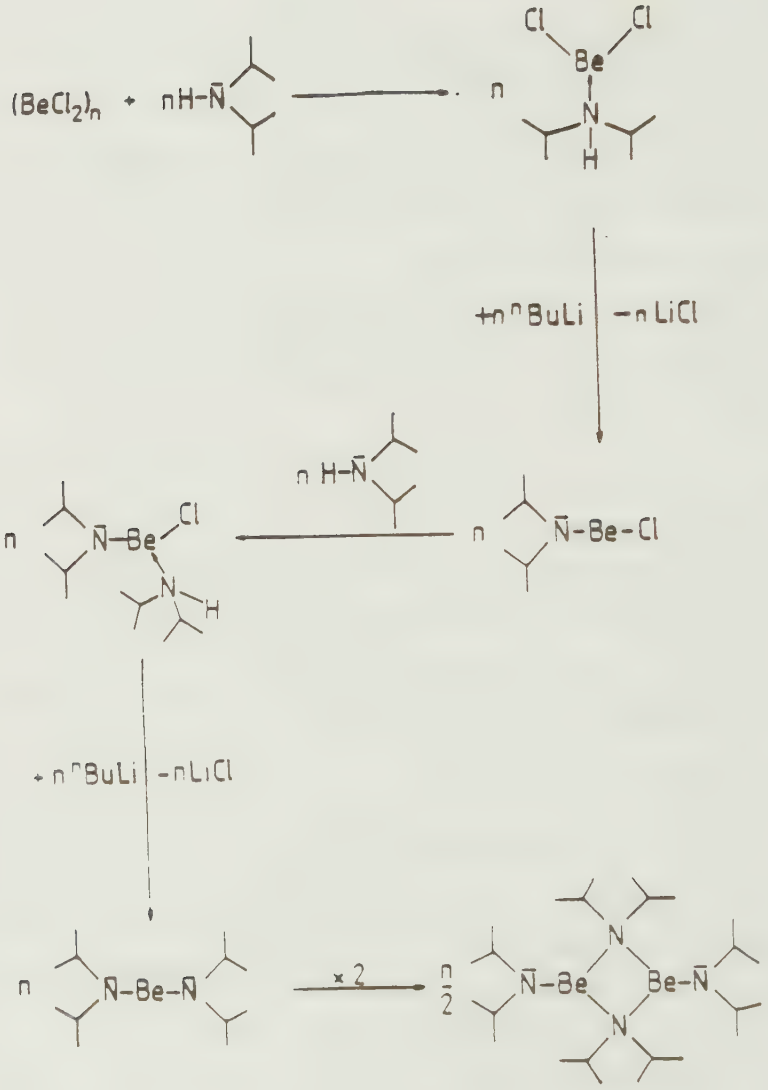
$$BeCl_2 + 2\,HNR_2 \xrightarrow{\Delta T} BeCl_2 \cdot 2\,HNR_2 \xrightarrow[-2\,LiCl]{+2\,BuLi} Be(NR_2)_2$$

erfolgen [8].

Für die Untersuchung des Reaktionsablaufes der Umsetzung über das Amin-Addukt wurde die Reaktion zwischen festem Berylliumchlorid und Diisopropylamin gewählt, da die Diisopropylamino-Gruppe in ihrem sterischen Anspruch klein genug ist, um mit dem polymeren Berylliumchlorid noch ein Lewis-Säure-Base-Addukt zu bilden, aber dennoch groß genug ist, damit das Bis(diisopropylamino)beryllium bereits monomer vorliegt. Da $(^{i}Pr_2N)_2Be$ im Verlauf einiger Tage vollständig dimerisiert, sollte es möglich sein, die einzelnen Reaktionsschritte aufzuklären und dabei auftretende Zwischenstufen nachzuweisen.

Nachfolgend ist der - möglicherweise noch unvollständige - Reaktionsablauf aufgezeigt. Er steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Darstellung von Bis(diisopropylamino)beryllium, sowie mit den wenigen bisher aus der Literatur bekannten Fakten. Es handelt sich hierbei um einen Additions-Eliminations-Mechanismus, wobei bei den beiden entscheidenden Reaktionsschritten jeweils zuerst eine Addition eines Moleküls Diisopropylamin erfolgt, bevor die HCl-Eliminierung mittels ^{n}BuLi durchgeführt wird.

Danach sollte der Reaktionsablauf der Bildung von Bis(diisopropylamino)beryllium dem folgendem Schema entsprechen, wobei noch keine Aussage über den Assoziierungsgrad der einzelnen Verbindungen getroffen wird.



Schema 1: Möglicher Reaktionsablauf der Bildung von dimeren Bis(diisopropylamino)beryllium aus polymeren Berylliumchlorid

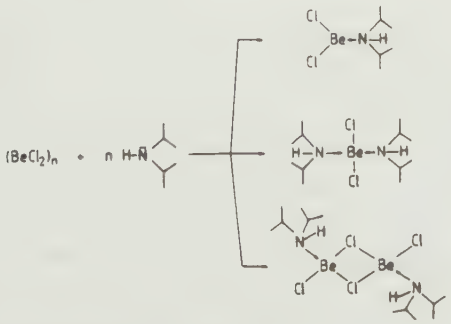
4.1.2 Addukt aus Berylliumchlorid und Diisopropylamin

Der 1. Reaktionsschritt auf dem Weg vom polymeren Berylliumchlorid zum monomeren Bis(diisopropylamino)beryllium ist vermutlich die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes von Diisopropylamin mit Berylliumchlorid.

R. Fricke und R. Röbke[9] hatten bei ihrer Untersuchung von verschiedenen Amin-Addukten des Berylliumchlorids auch das Diisopropylamin einbezogen, doch konnten sie keine definierte Verbindung isolieren. Da bei der Darstellung von Bis(diisopropylamino)-beryllium jedoch visuell eine Adduktbildung zu beobachten war, wurde versucht das Addukt eindeutig zu charakterisieren. Besonderer Wert kam dabei der Aussage zu, ob vom Berylliumchlorid 1 oder 2 Moleküle Diisopropylamin addiert werden.

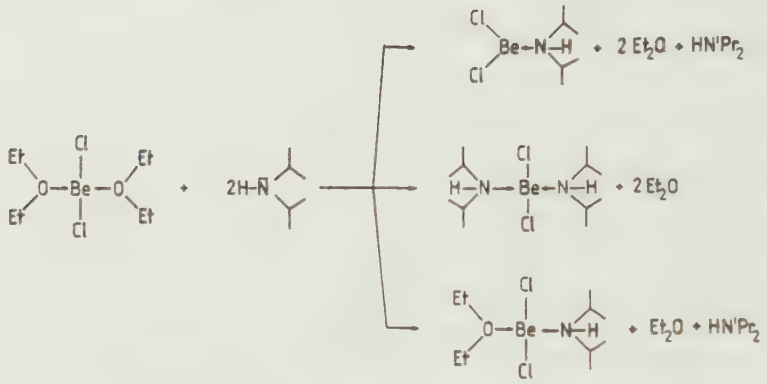
Zur Charakterisierung wurde das Addukt auf 2 verschiedenen Wegen dargestellt.

1.) durch direkte Umsetzung von wasserfreiem Berylliumchlorid mit Diisopropylamin im Überschuß



und den vorstehenden Reaktionsmöglichkeiten.

2.) durch Umsetzung von Berylliumchlorid-Diethyletherat mit Diisopropylamin



wobei die vorstehenden Addukt-Möglichkeiten denkbar sind, die eine ganze oder teilweise Verdrängung des Ethers voraussetzen.

Da Berylliumchlorid-Diethyletherat, $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$, eindeutig als am Beryllium 4-fach koordiniert [17] charakterisiert ist, kann man durch Vergleich der beiden Reaktionsprodukte eine Aussage über den Aufbau des Adduktes machen.

ad 1: Legt man das feste Berylliumchlorid vor und versetzt es mit einem Überschuß an Diisopropylamin, so ist selbst beim Rühren über Nacht keine Reaktion zu beobachten. Wird die Reaktionsmischung jedoch bis zum Siedepunkt des Diisopropylamins erhitzt, so bildet sich im Verlauf von wenigen Stunden eine einheitlich graue Masse. Gleichzeitig kann ein "Zerfall" der Kristalle beobachtet werden. Nach dem Abfritten des Reaktionsproduktes und Auswaschen des überschüssigen Diisopropylamins mittels Hexan

wurde ein 1:1 Addukt $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ isoliert.

Die Charakterisierung des Adduktes erfolgte mittels Elementaranalyse, sowie ^1H-, ^9Be- und ^{13}C-Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie. Das feste Addukt ist bei Raumtemperatur in allen gängigen Solventien unlöslich, jedoch für NMR-Messungen hinreichend in Deuterobenzol bei 70 °C löslich. Das ^1H-NMR-Spektrum zeigt nur Signale für einen Typ von HN^iPr_2. Im Vergleich zu freiem Diisopropylamin sind diese Signale tieffeldverschoben. Charakteristisch ist der extreme Tieffeldshift um Δ = 4.50 ppm auf δ = 5.05 ppm. Dies erklärt sich durch Einbringen des freiesn Elektronenpaares am Stickstoff in die Adduktbildung, wodurch ein Ammonium-Stickstoff erzeugt und dadurch elektronische Dichte vom Amin-Wasserstoff abgezogen wird. Zudem ist das Signal relativ scharf, so daß ein H-Austausch ausgeschlossen werden kann. Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt nur 2 Signale, bei dem der CH-Kohlenstoff durch einen Ammonium-Stickstoff den erwarteten Tieffeldshift von Δ = 1.97 ppm zeigt. Die Methyl-Kohlenstoffe zeigen jedoch - unerwartet - einen Hochfeldshift von Δ = 3.01 ppm. Im ^9Be-NMR-Spektrum findet man ein einziges Resonanzsignal bei δ = 5.84 ppm. Diese chemische Verschiebung sowie die Halbhöhenbreite von 48 Hz ist charakteristisch für 3-fach koordiniertes Beryllium. Die Aufnahme eines ^{14}N-NMR-Spektrums war nicht möglich, wahrscheinlich ist das Resonanzsignlal durch die Wechselwirkung der beiden Quadrupolkerne ^9Be und ^{14}N zu breit.

ad. 2: Legt man $HN^{i}Pr_2$ vor und tropft $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ langsam zu, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine schwerere, ölige Phase ab. Nach Rückflußkochen zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt, jedoch trat keine Kristallistion ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein Addukt aus $BeCl_2$ und $HN^{i}Pr_2$ isoliert, das ebenfalls eine 1:1 Stöchiometrie aufweist.

Die Carakterisierung des Adduktes erfolgte neben der Elementaranalyse vor allem durch NMR-Spektroskopie bei 70 ^{o}C in Deuterobenzol.

Das ^{9}Be-NMR-Spektrum bestätigt hierbei die 3-fach Koordination am Beryllium. Sowohl die chemische Verschiebung mit δ = 5.55 ppm, wie auch die Halbhöhenbreite mit $\nu_{1/2}$ = 50 Hz leigen im Bereich für 3-fach koordiniertes Be. Im Vergleich dazu erscheint das Signal für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ bei δ = 1.57 ppm mit einer Halbhöhenbreite von $\nu_{1/2}$ = 7 Hz, die für 4-fach Koordination am Beryllium charakteristisch sind.

Im ^{1}H-NMR erhält man 3 Signale bei δ = 1.23 (d) und 3.29 ppm, Kopplungskonstante $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz, sowie ein breites Singulett bei δ = 5.05 ppm.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$- NMR-Spektrum erscheinen 2 Signale bei δ = 20.77 ppm und 47.92 ppm.

Da alle NMR-Daten, die vom Addukt das aus $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und HN^iPr_2 dargestellt wurde mit denen des Adduktes aus wasserfreiem $BeCl_2$ und HN^iPr_2 identisch sind, kann davon ausgegangen werden, daß es sich in beiden Fällen um das gleiche Produkt handelt.

Nachfolgend sind in Abb. 2 die ^{1}H-NMR-Spektren von HN^iPr_2 und $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$, sowie in Abb. 3 die ^{9}Be-NMR-Spektren von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ abgebildet.

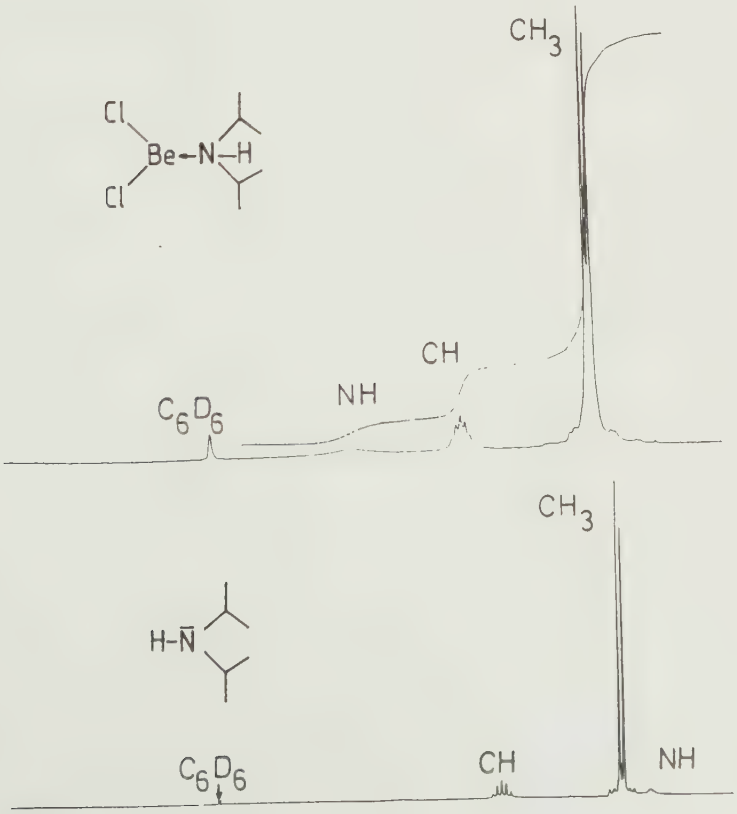


Abb. 2: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ und HN^iPr_2

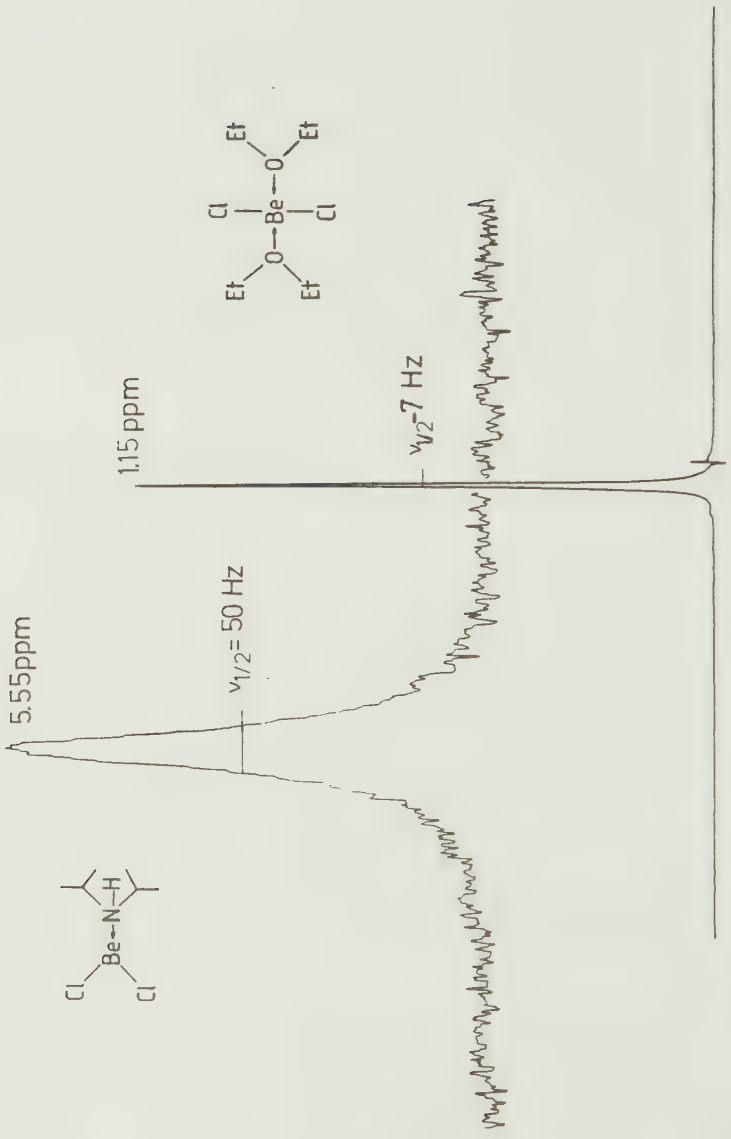


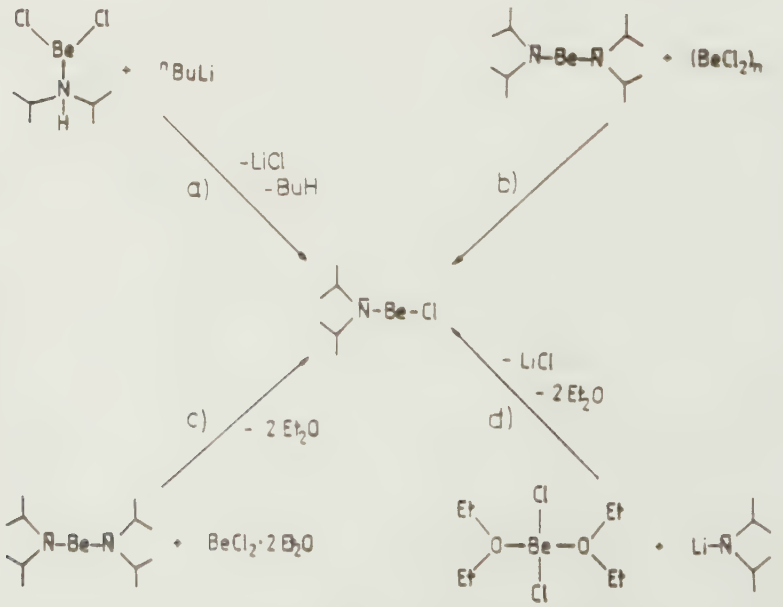
Abb. 3: 12.17 MHz-^{9}Be-NMR-Spektren von $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ und $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$

Mit der eindeutigen Charakterisierung des Adduktes $Cl_2Be \cdot HN^iPr_2$ gelang es erstmalig, ein Aminaddukt von $BeCl_2$ mit der Koordinationszahl 3 für das Beryllium zu belegen. Ausschlaggebend für die Ausbildung des 1:1 Adduktes dürfte der relativ große sterische Anspruch des HN^iPr_2 sein, der eine sp^3-Hybridisierung am Beryllium aus räumlichen Gründen nicht mehr zuläßt.

4.1.3 Diisopropylaminoberylliumchlorid

4.1.3.1 Darstellungsmöglichkeiten für Diisopropylamino-beryllium-chlorid

Wie die vorhergehend beschriebenen Ergebnisse zeigen, vermag überschüssiges Amin kein HCl aus dem Addukt $Cl_2Be \cdot HN^iPr_2$ abzuspalten. Der Grund dafür ist sicher, daß das Stickstoff-Atom im $^iPr_2NBeCl$ basischer ist als im Amin, da deren NH-Proton gegen ein elektropositiveres Element ersetzt werden würde. Folglich bedarf es zur HCl-Abspaltung einer stärkeren Base. Zur Darstellung von $^iPr_2NBeCl$ sind mehrere Wege denkbar, von denen einige im nachfolgenden Schema dargestellt sind.

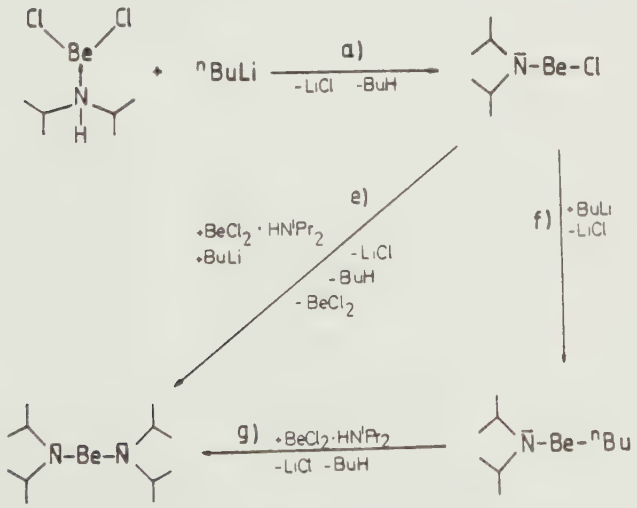


Schema 2: Möglichkeiten der Darstellung von Diisopropylamino-beryllium-chlorid

4.1.3.1.1 Aus dem Addukt Berylliumchlorid-Diisopropylamin

Zuerst wurde Weg a) gewählt. Jedoch wurde hierbei das Diisopropylaminoberylliumchlorid gemäß ^{1}H-, ^{9}Be- und ^{13}C-NMR-Analyse der Lösung nur als Nebenprodukt im Gemisch mit Bu-Be-N$^{i}Pr_2$ und $(^{i}Pr_2N)_2Be$ (Hauptprodukt) erhalten. Weder durch Sublimation noch durch fraktionierendes Lösen (Ether, Pentan, CH_2Cl_2) konnte $^{i}Pr_2N$-Be-Cl von seinen Begleitverbindungen abgetrennt werden.

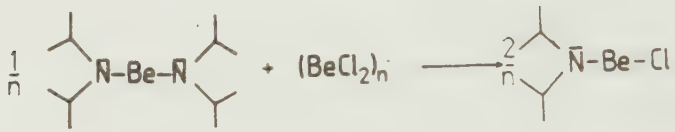
Diese nachgewiesenen Reaktionsprodukte könnten sich über das Diisopropylaminoberylliumchlorid wie folgt gebildet haben.



4.1.3.1.2 Komproportionierung von Bis(diisopropylamio)-beryllium

4.1.3.1.2.1 mit Berylliumchlorid

Als weiterer Weg zu $^{i}Pr_2NBeCl$ bot sich die Komproportionierung von Bis(diisopropylamino)beryllium mit wasserfreiem, festem Berylliumchlorid an.



Die Umsetzung wurde in Gegenwart von Benzol durchgeführt, jedoch konnte auch nach 48 h Kochen unter Rückfluß ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung festgestellt werden.

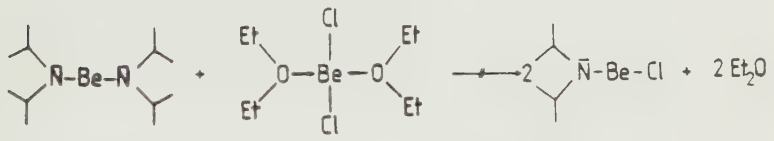
Um die $BeCl_2$-Kristalle reaktiver zu machen, wurde diese Umsetzung auch im Ultraschallbad vorgenommen. Jedoch konnte auch unter diesen Bedingungen keine Reaktion festgestellt werden.

4.1.3.1.2.2 mit Berylliumchlorid-Etherat

Da die Darstellung von $^{i}Pr_2NBeCl$ nach b) scheiterte, wurde Bis(diisopropylamino)beryllium nach c) mit Berylliumchlorid-Etherat in Ether als Lösungsmittel in homogener Phase umgesetzt.

Nachdem auch in siedendem Ether innerhalb von 24 h keine Reaktion ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbar war, wurde die Um-

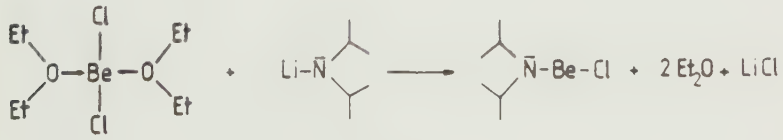
setzung sowohl in siedendem Tetrahydrofuran als auch in siedendem Toluol vorgenommen. Aber auch unter diesen Bedinungen fand keine Reaktion statt.



4.1.3.1.3 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumdiisopropylamid

Nachdem Diisopropylaminoberylliumchlorid bei den Umsetzungen nach a), b) und c) nicht isoliert werden konnte, blieb noch der Weg d).

Hierbei wurde Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumdiisopropylamid umgesetzt.



Die Reaktion findet in homogener Phase bei 0 °C in Ether/Hexan statt. Es entsteht ein Produktgemisch, in dem sich NMR-spektroskopisch Diisopropylaminoberylliumchlorid als Hauptprodukt, sowie Bis(diisopropylamino)beryllium sowie Diisopropylamino(ethoxi)beryllium als Nebenprodukte nachweisen

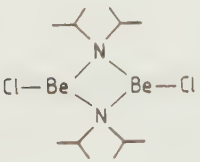
lassen. Nach dem Abziehen aller leichter flüchtigen Komponenten im Vakuum lies sich Diisopropylaminoberylliumchlorid als kristalline Substanz durch Sublimation abtrennen.

4.1.3.1.4 Charakterisierung von Diisopropylaminoberylliumchlorid

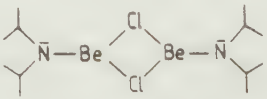
4.1.3.1.4.1 Physikalische Daten

Diisopropylaminoberylliumchlorid ist eine farblose, kristalline Verbindung, die im Vakuum (5.2×10^{-3} Torr) bei 95 °C Ölbadtemperatur sublimiert und im abgeschmolzenen Röhrchen bei 75 °C schmilzt. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergab den Wert 283, d.h. es liegt in Lösung dimer vor.

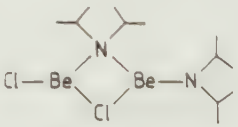
Dem Beryllium-Atom sollte in Diisopropylaminoberylliumchlorid daher die Koordinationszahl 3 zukommen. Danach könnte der Verbindung entweder die Konstitution A, B oder C zukommen.



A



B



C

4.1.3.1.4.2 NMR-Spektren

Die vermutete 3-fach Koordination des Beryllium-Atoms bestätigt das ^{9}Be-NMR-Spektrum, da sowohl $\delta\,^9$Be (10.7 ppm) als auch die Halbhöhenbreite (82 Hz) eindeutig der Koordinationszahl 3 ent-

spricht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich ein gegenüber Diisopropylamin um Δ =0.25 ppm tieffeldverschobenes Dublett bei δ = 1.20 ppm für die Methylgruppen, sowie ein Septett bei δ = 3.06 ppm (Δ = 0.32 ppm) für das sec. CH-Atom. Die Kopplungskonstante ^{3}J(H/H) beträgt 6.60 Hz. Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet sich das Signal für die Methylguppen bei δ = 23.77 ppm (^{1}J(C/H) = 128 Hz) und für den sec. Kohlenstoff bei δ = 45.48 ppm, (^{1}J(C,H) = 208 Hz). Das ^{14}N-NMR-Signal bei δ = -183 ppm entspricht tetrakoordiniertem Ammonium-Stickstoff. Dieser Wert liegt im gleichen Bereich, wie er von H. Nöth und S. Weber [18] in isoelektronischen Bor-Systemen gefunden wurde. Dadurch ist im dimeren $^{i}Pr_2NBeCl$ eine Verbrückung über den Stickstoff nach Struktur A wahrscheinlich.

4.1.3.1.4.3 IR-Spektren

Das IR-Spektrum von $^{i}Pr_2NBeCl$ ist wenig aussagekraftig in Bezug auf die Verknupfung, da weder für die BeN-, noch für die BeCl-Schwingung eine charakteristische Bande vorhanden ist. Einzig bei 675 cm^{-1} liegt eine starke Bande, die einer terminalen BeCl-Schwingung zugeordnet werden könnte. Dies ware ein weiterer Hinweis dafür, daß das dimere $^{i}Pr_2NBeCl$ über den Stickstoff nach Konstitution A verbruckt ist. Im Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} sind die Banden für die aliphatischen CH-Schwingungen und im "Fingerprintbereich" die Gerüstschwingungen sichtbar. Diese sind weitgehend mit den Banden im IR-Spektrum für dimeres $(^{i}Pr_2N)_2Be$ [8], das über den Stickstoff verbrückt vorliegt, vergleichbar.

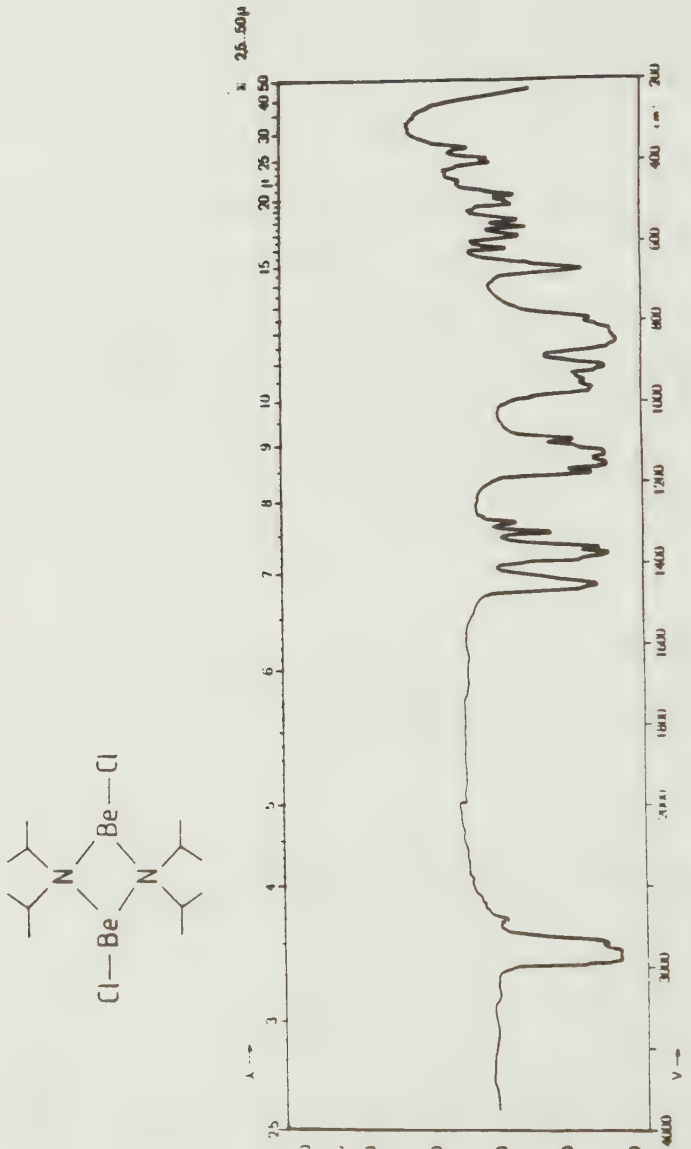


Abb. 4: IR-Spektrum von $^{i}Pr_2NBeCl$ in Nujol/Hostaflon

4.1.3.1.4.4. Massenspetrum

Im 70 eV Massenspektrum konnte $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ sowohl durch seinen Molekülpeak bei m/z = 288, als auch durch den Vergleich der Isotopenmuster des Molekül- und M-15-Peak's charakterisiert werden.

Bei den Isotopenmustern wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten theoretischen Werten und den gemessenen gefunden. Nachfolgend sind diese, bezogen auf I_{max} = 100, für den M^+- und M^+-15-Peakt gegenübergestellt.

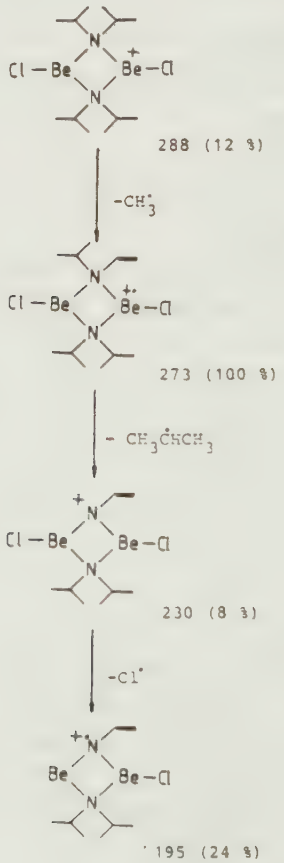
Massenpeak: M^+ = m/z = 288

Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
288	100	100
289	14.59	20.0
290	64.94	65.26
291	9.34	8.57
292	10.86	10.71
293	1.50	-----

M^+-15-Peak: m/z = 273

Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
273	100	100
274	13.42	12.75
275	64.79	63.72
276	8.59	7.76
277	10.76	10.19
278	1.37	0.98
279	0.09	-----

Das Massenspektrum selbst zeigt nur eine geringe Fragmentierung. Bei der Einbringung der Probe konnte eine teilweise Hydrolyse des $^{i}Pr_2NBeCl$ - apparativ bedingt - nicht vollständig vermieden werden, so daß auch das bekannte Abbaumuster von $HN^{i}Pr_2$ auftritt. Der Abbau von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2^{+\cdot}$ ist im nachfolgenden Schema aufgeführt.



Schema 3: Vorschlag für den massenspektrometrischen Abbau von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$

4.1.3.4.5 Struktur von Diisopropylaminoberylliumchlorid

Da für $^{i}Pr_2NBeCl$ durch Kryoskopie, Massenspektrum und ^{9}Be-NMR-Spektrum ein Dimeres gesichert ist, stellt sich die Frage nach seiner Konstitution. Hierfür müssen die auf S. 24 angegebenen 3 Strukturen diskutiert werden.

Geht man davon aus, daß die Bande bei 675 cm^{-1} im IR-Spektrum korrekt der terminalen BeCl-Schwingung zugeordnet wurde, dann muß die Dimerisation über den Stickstoff erfolgen. Diese Folgereung bestätigt das ^{14}N-NMR-Spektrum. Das Resonanzsignal bei δ = -183 ppm entspricht einem starken Hochfeldshift von beinahe 100 ppm gegenüber dem ^{14}N-Signal in in monomeren $(^{i}Pr_2N)_2Be$. ^{14}N liegt eindeutig im Bereich des tetrakoordinierten Stickstoffes. Zudem ist das Resonanzsignal auch wesentlich schärfer, als es für einen Amin-Stickstoff erwartet wird, und entspricht einem Ammonium-Stickstoff. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren erlauben keine eindeutige Aussage über die Verbrückung. Siehe hierzu auch die nachfolgende Tabelle. Das chemische Verhalten von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ entspricht ebenfalls dem angegebenen Strukturvorschlag A. So läßt sich das Cl-Atom leicht substituieren, etwa bei Umsetzungen mit $LiBH_4$ oder $KO^{t}Bu$, während keine Reaktion an der Be-N-Bindung, wie wie die Insertion von CS_2, beobachtet werden kann.

Nach allen vorliegenden analytischen und chemischen Ergebnissen kann die Verbückung über den Stickstoff nach Struktur A (S. 24) als gesichert gelten.

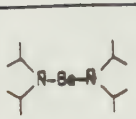
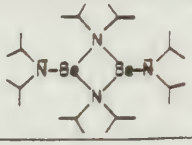
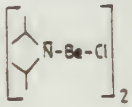
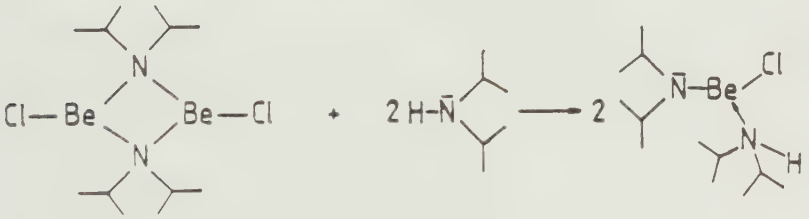
			
^{1}H	1.06 (6.35) 2.92 (6.35)	1.41 (6.59) 1.57 (7.09) 3.38 (6.59) 4.00 (7.09)	1.20 (6.60) 3.06 (6.60)
^{13}C	26.10 47.33	24.03 28.36 47.59 49.01	23.77 45.84
^{9}Be	12.70 (.298)	9.35 (106)	10.70 (.82)
^{14}N	-290		-133

Tabelle 1: Vergleich der NMR-Daten von monomeren und dimeren Bis(diisopropylamino)beryllium, sowie von dimeren Diisopropylaminoberylliumchlorid

4.1.4 Addukt von Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin

Der nächste Schritt in der Reaktionsfolge vom polymeren Berylliumchlorid zum monomeren Bis(diisopropylamino)beryllium könnte in einer Addition von Diisopropylamin an $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ bestehen. Von diesem Addukt ausgehend würde eine HCl-Abspaltung zum Bisamid führen.

Dieser Reaktionsschritt kann folgendermaßen formuliert werden:



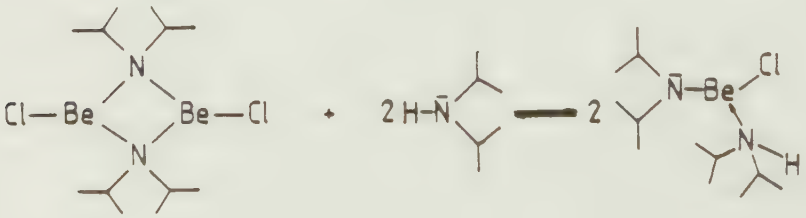
Ein Hinweis auf die Existenz der Addukt-Stufe $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$ ergab sich, als festes Berylliumchlorid mit 2 Aquivalenten Diisopropylamin umgesetzt und die HCl-Eliminierung mit 1 Aquivalent ^{n}Butyllithium durchgeführt wurde. Beim Einengen der Reaktionslösung kristallisierten farblose Nadeln aus. Ihre ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren zeigten die Signale für insgesamt 5 magnetisch nicht äquivalente $^{i}Pr_2N$-Gruppen. Die genaue Untersuchung ergab, daß es sich dabei um ein Gemisch aus dem Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$, ^{n}Butyl(diisopropylamino)beryllium

und Bis(diisopropylamino)beryllium handelt.

Es wurde daher versucht, das Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$ direkt aus den Komponenten herzustellen. Hierzu wurden sie in exakt äquimolaren Mengen in Benzol zur Reaktion gebracht und der Verlauf der Umsetzung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie (Aufnahme der Spektren bei 200 MHz) verfolgt.

4.1.4.1 Adduktbildung aus Diisopropylaminoberyllium-chlorid und Diisopropylamin

Das sofort nach dem Zusammengeben der beiden Reaktionspartner aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur die Resonanzsignale der Edukte. Nach etwa einer 1/2 h treten weitere Signale auf, die nach 24 h maximale Intensität erreichen. Ihre Intensität bleibt danach konstant. Die Spektren (vgl. Abb. 5 und 6, ab S. 34) können im Sinne des folgenden Gleichgewichtes

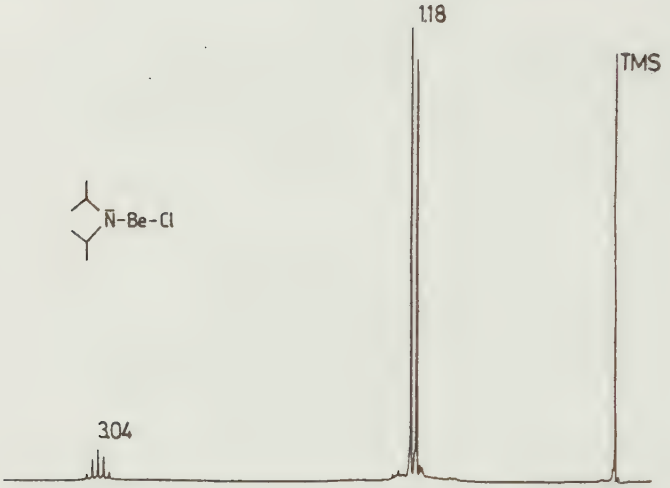


interpretiert werden. Durch Aufnahme von Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren bei 75 ^{o}C konnte die Reversibilität der Reaktion nachgewiesen werden. Nach insgesamt 5 h waren nur noch die Signale für das freie Diisopropylamin, sowie für das Di-

isopropylaminoberylliumchlorid sichtbar. Wurde die Probe bei Raumtemperatur 24 h stehen gelassen, so lag wieder das Gleichgewichtsspektrum vor. Die Integration der Resonanzsignale des Spektrums nach Einstellung des Gleichgewichtes zeigt, daß dieses zu 75 % auf der Seite des Adduktes aus $^{i}Pr_2NBeCl$ und $HN^{i}Pr_2$ liegt.

Bei der Adduktbildung wird das dimere Diisopropylaminoberylliumchlorid in den monomeren Grundkörper gespalten, wie das ^{9}Be-NMR-Spektrum belegt. Sowohl die Lage des Resonanzsignals bei δ = 9.70 ppm, als auch die Halbhöhenbreite von 70 Hz sind für 3-fach koordiniertes Beryllium charakteristisch. Bliebe das dimere Diisopropylaminoberyllium intakt, so müßte eine Addition von $HN^{i}Pr_2$ zu Beryllium der Koordinationszahl 4 führen, und es wäre im ^{9}Be-NMR-Spektrum ein sehr scharfes Resonanzsignal ($h(1/2) \leq 10$ Hz) zu erwarten.

Nachfolgend sind die ^{1}H-NMR-Spektren für die zeitabhängige Ausbildung der Gleichgewichtseinstellung des Adduktes aus $^{i}Pr_2NBeCl$ und $HN^{i}Pr_2$, sowie das ^{13}C-NMR-Spektrum nach Gleichgewichtseinstellung abgebildet.



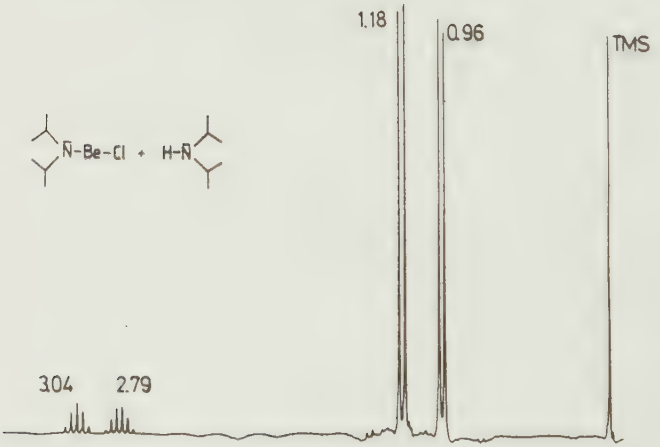


Abb. 5a: 200 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von dimeren Diisopropylaminoberyl-liumchlorid

Abb. 5b: 200 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin nach 30 min

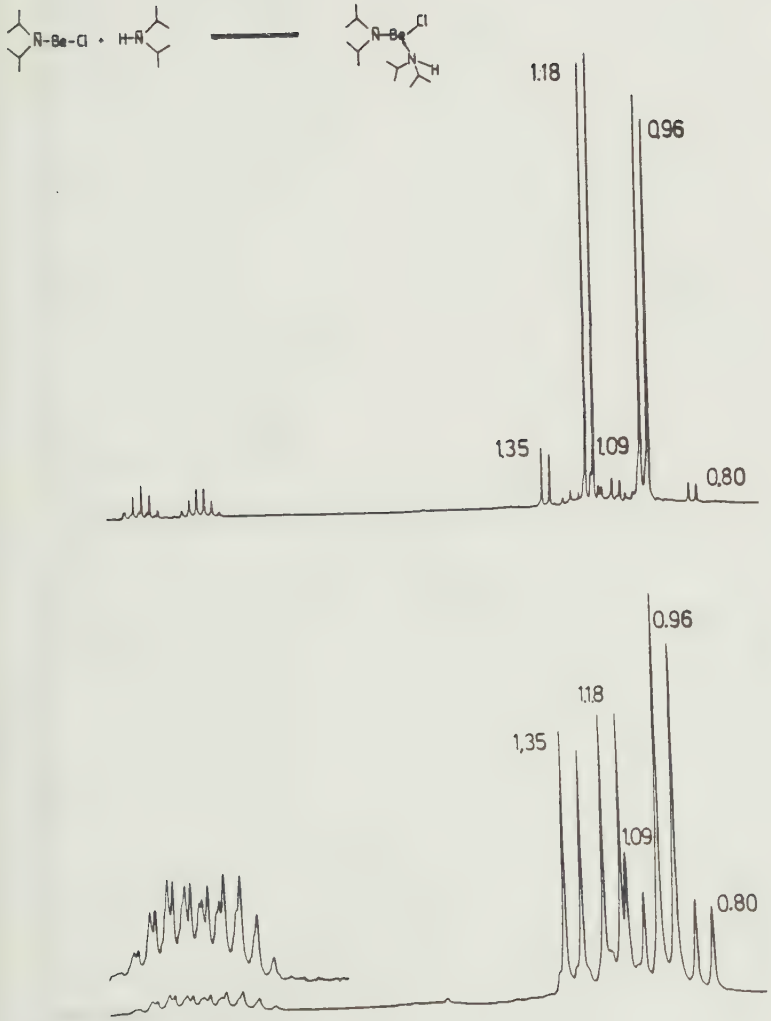


Abb. 5c: 200 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin nach 210 min

Abb. 5d: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum der Gleichgewichtseinstellung nach 68 h

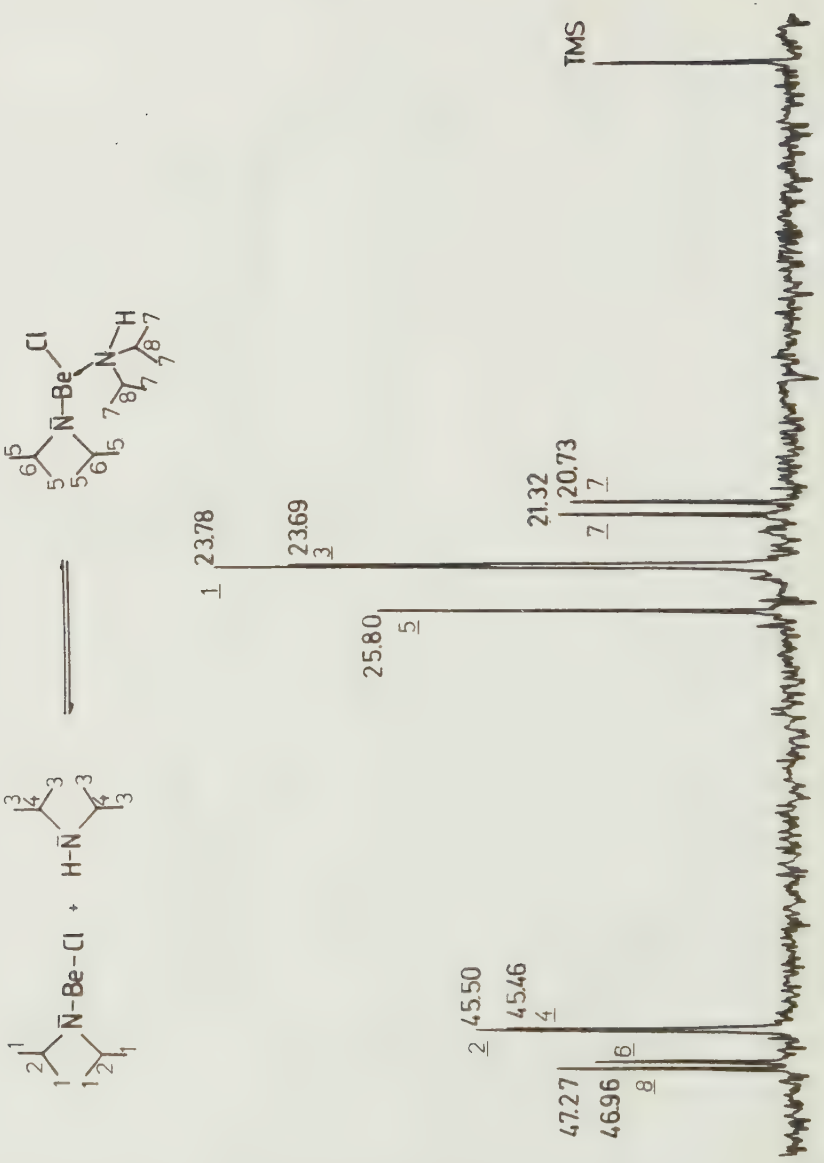


Abb. 6: 52.46 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum der Gleichgewichtseinstellung bei der Adduktbildung zwischen Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin nach 68 h

4.1.4.2 IR-Spektrum

Besonders auffallend am IR-Spektrum des 1:1-Adduktes aus Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin ($^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$) ist die starke und extrem scharfe Bande bei 3225 cm^{-1}, die der NH-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Banden für die aliphatischen CH-Schwingungen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} sind sowohl gegenüber $HN^{i}Pr_2$ als auch $^{i}Pr_2NBeCl$ in ihrer Lage nahezu unverändert. Im "Fingerprintbereich" ist eine Vielzahl von relativ scharfen Banden vorhanden, die im Einzelnen jedoch nicht zugeordnet werden können.

Mit Ausnahme der scharfen Bande für die NH-Schwingung gleicht das IR-Spektrum des Adduktes $^{i}Pr_2NBeCl\ HN^{i}Pr_2$ beinahe einer Superposition der beiden Spektren für die freien Verbindungen Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin. Siehe hierzu die nachfolgend abgebildeten Spektren.

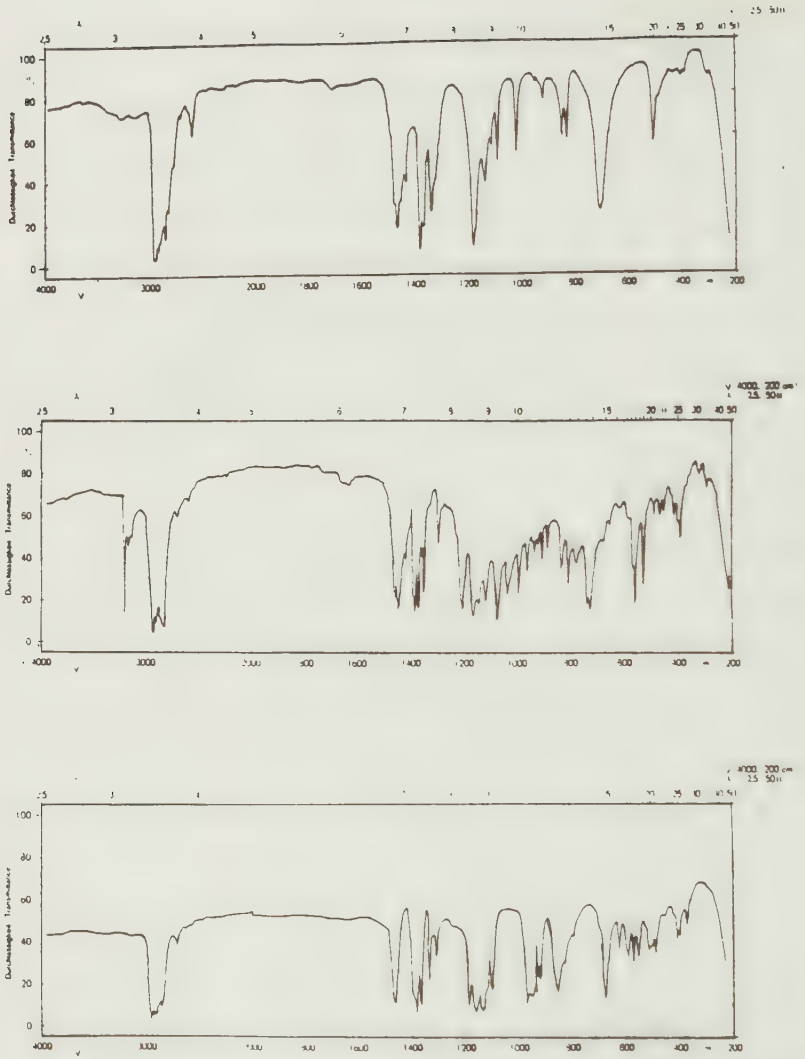


Abb. 7a: IR-Spektrum von Diisopropylamin

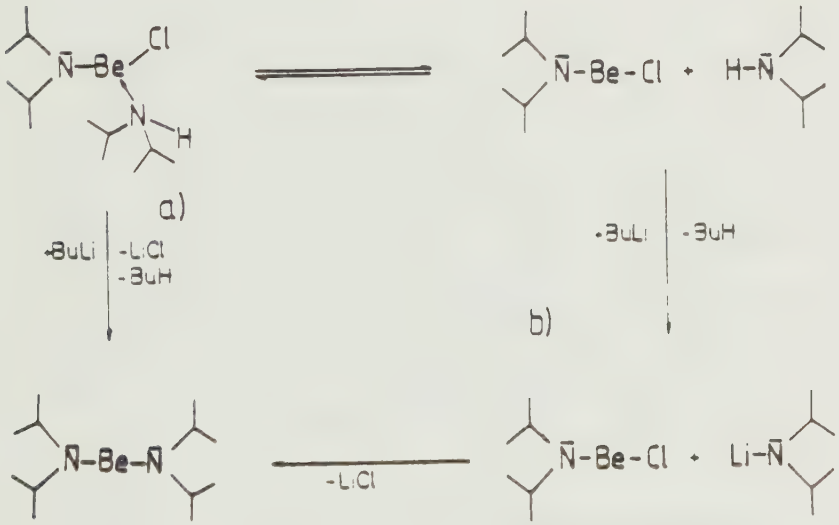
Abb. 7b: IR-Spektrum des Adduktes aus Diisopropylaminoberylliumchlorid und Diisopropylamin

Abb. 7c: IR-Spektrum von Diisopropylaminoberylliumchlorid

4.1.5 Bis(diisopropylamino)beryllium

4.1.5.1 Bildungsmöglichkeiten für Bis(diisopropylamino)-beryllium aus dem Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$

Durch HCl-Elimimierung mit einer starken Base kann aus dem Lewis-Säure-Base-Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$ das Bis(diisopropylamino)beryllium dargestellt werden. Diisopropylamin selbst ist hierzu zuwenig basisch, und es bedarf der wesentlich stärkeren Base ^{n}Butyllithium. Für die HCl-Eliminierung sind 2 Wege denkbar, die folgendermaßen dargestellt werden können:



Bei Weg a) erfolgt die HCl-Eliminierung direkt aus dem Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot HN^{i}Pr_2$ durch den Angriff von ^{n}BuLi, während nach Weg b) die Dissoziation des Adduktes in seine beiden Komponenten vorgelagert ist. Das freie Diisopropylamin kann dann mit dem

^{n}BuLi zu der sehr starken Base Lithiumdiisopropylamid reagieren, mit der dann die Enthalogenierung erfolgt.

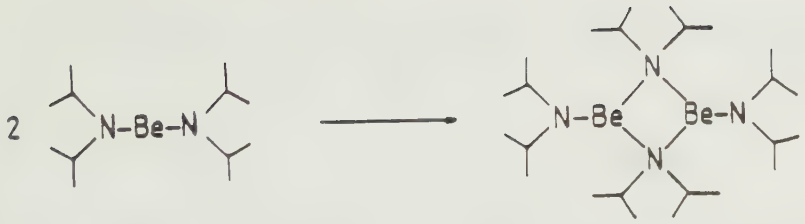
4.1.5.2 Eigenschaften von Bis(diisopropylamino)beryllium

Frisch dargestelltes Bis(diisopropylamino)beryllium liegt in unpolaren Lösungsmittel monomer vor [16]. Es ist eine farblose, viskose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die bei 84 °C / 0.01 Torr siedet und bei -15 °C zu einer glasartigen Masse erstarrt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt das Dublett für die Methylgruppen bei δ = 1.06 ppm, das Septett des sec. Wasserstoffes bei δ = 2.96 ppm (^{3}J(H/H) = 6.35 Hz). Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind nur die Signale eine Art von Diisopropyl-Gruppen bei δ = 26.10 und 47.33 ppm zu erkennen. Am charakteristischten ist das ^{9}Be-NMR-Signal, das bei δ = 12.7 ppm liegt und eine Halbhöhenbreite h(1/2) = 288 Hz aufweist. Dieser extrem hohe Wert ist auf die im monomeren $(^{i}Pr_2N)_2Be$ vorliegende 2-fach Koordination des Berylliums zurückzuführen. Zur vollständigen Charakterisierung von $(^{i}Pr_2N)_2Be$ siehe [16].

4.1.6 Dimeres (Bis(diisopropylamino)beryllium

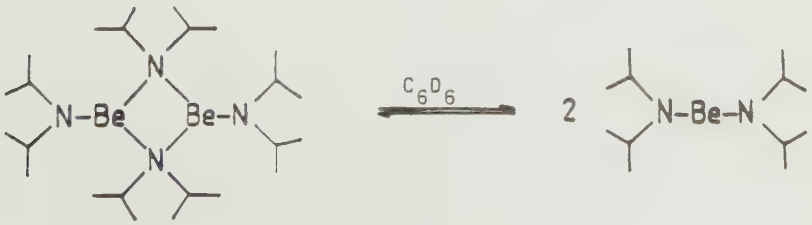
Bewahrt man monomeres Bis(diisopropylamino)beryllium unter Luftausschluß bei Raumtemperatur auf, so kristallisiert es in nur 3 Wochen vollständig durch. Die Kristalle vom Schmp. 96 - 96.5 °C bestehen aus dimeren Bis(diisopropylamino)beryllium [16], das sich gemäß



bildet.

Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen monomerem und dimerem $(^{i}Pr_2N)_2Be$ im ^{9}Be-NMR-Spektrum. Hier erfährt das Resonazsignal einen Hochfeldshift von 2.35 ppm, wobei es gleichzeitig auf eine Halbhöhenbreite von nur noch 106 Hz aufschärft. Diese Änderung ist mit dem Übergang vom 2- zum 3-fach koordiniertem Beryllium zu erklären. Durch die Erhöhung der Koordination am Beryllium erhält dieses eine bessere elektronische Absättigung, so daß dieser Zustand energetisch günstiger ist, da die (pp)π-Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffes im monomeren $(^{i}Pr_2N)_2Be$ nur unwesentlich zur Stabilisierung beiträgt, wie aus IR-Spektren und Bindungslängen ersichtlich ist [10) 16) 20)].

In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht nach



ein, dessen Lage sowohl vom monomeren wie vom dimeren Produkt ausgehend eingestellt werden kann und aus dem

$$K = \frac{\text{monomer}^2}{\text{dimer}} = 1$$

durch die quantitative Auswertung der Integrale des ^{1}H-NMR-Spektrums bestimmt werden kann.

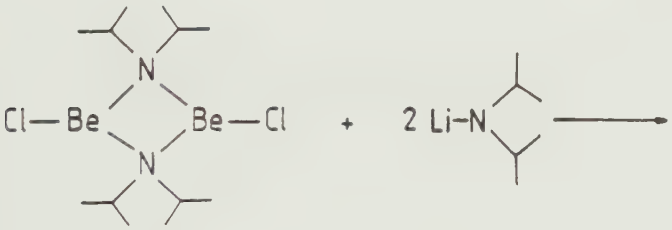
4.1.7 Zusammenfassung

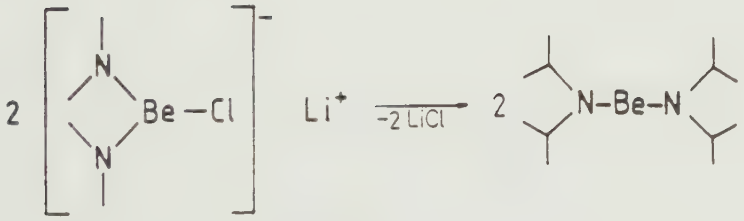
Nach der vorliegenden Untersuchung erfolgt die Aminolyse von Berylliumchlorid in Gegenwart von starken Basen konsekutiv nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

Ungeklärt ist dabei noch, welche Zwischenstufen bei der Umsetzung von wasserfreiem $BeCl_2$ mit HN^iPr_2 zum Lewis-Säure-Base-Addukt $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ beim Abbau der polymeren $BeCl_2$-Kette durchlaufen werden. Ferner zeigt die HCl-Abspaltung aus diesem Addukt mit der Base ^{n}BuLi, daß die Substitution der Eliminierung den Rang abläuft. Es war daher zweckmäßig statt ^{n}BuLi als HCl-Fänger die Base LiN^iPr_2 einzusetzen.

Diese Verhältnisse liegen vor, wenn man die Umsetzung in Richtung $(^iPr_2N)_2Be$ lenkt. Jedoch zeigen die Ergebnisse, daß $(^iPr_2NBeCl)_2$ eine Lewis-Säure ist und HN^iPr_2 zu dem Addukt $^iPr_2NBeCl \cdot HN^iPr_2$ addiert. Das Addukt bildet sich allerdings langsam und nicht quantitativ, so daß es bei der Bildung von monomerem $(^iPr_2N)_2Be$ als Zwischenstufe wahrscheinlich keine große Rolle spielt. Vielmehr ist anzunehmen, daß $(^iPr_2NBeCl)_2$

mit dem stärker basischen LiN^iPr_2 über Additions-Eliminierungsschritte weiter reagiert, z.B. nach





Die Diisopropylaminoberylliumchlorid-Anion-Stufe konnte experimentell nicht isoliert werden.

4.2 Reaktionen von Berylliumchlorid-Etherat mit secundären Lithiumamiden

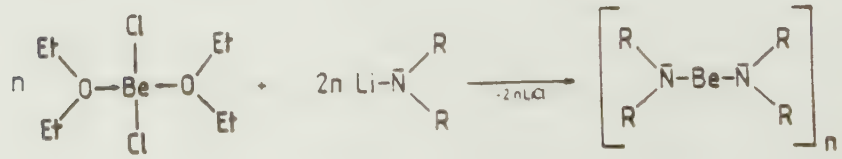
4.2.1 Allgemeines

Der Abbau von festem Berylliumchlorid mit Diisopropylamin zu $Cl_2Be \cdot NH^iPr_2$ wird bei Verwendung der Amine HTMP, $HN(SiMe_3)_2$ und $HN^tBuSiMe_3$ nicht mehr beobachtet, da der sterische Anspruch der Amine so groß geworden ist, daß das Amin das Beryllium in der polymeren $BeCl_2$-Kette nicht mehr angreifen kann. Selbst beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des jeweiligen Amines unterbleibt dieser Abbau.

Zur Darstellung der Berylliumamide mit den oben angeführten Amino-Resten geht man daher von Berylliumchlorid-Etherat und den entsprechenden Lithiumamiden als Amidierungsreagenz aus. Auch bei dieser Reaktion könnten Aminoberylliumchloride als Zwischenstufen auftreten, die möglicherweise mit steigendem Raumanspruch der R_2N-Gruppen als Zwischenstufen faßbar sind.

4.2.2 Allgemeines zur Reaktion von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumamiden

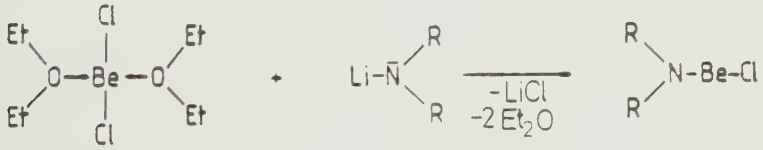
Die Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit 2 Äquivalenten Lithiumamid führt nach der Reaktion



zu Bis(dialkylamino)beryllium-Verbindungen. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Amino-Gruppe liegt das entstehende Berylliumamid monomer, dimer oder trimer vor.

Nachdem die auf Seite 24 beschriebene Umsetzung von LiN^iPr_2 mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ das Diisopropylaminoberylliumchlorid liefert, wurde diese Reaktion auch auf die sperrigeren Lithiumamide übertragen.

Hierzu wurden äquimolare Mengen Berylliumchlorid-Etherat und Lithiumamid eingesetzt, die nach

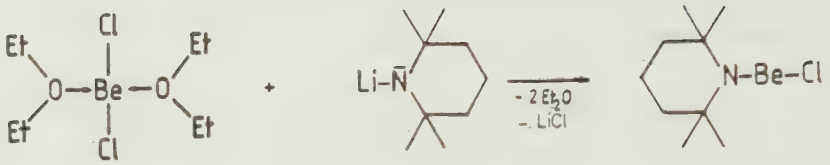


reagieren sollten.

4.2.3 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithium-2.2.6.6-tetramethylpiperidid (= LiTMP)

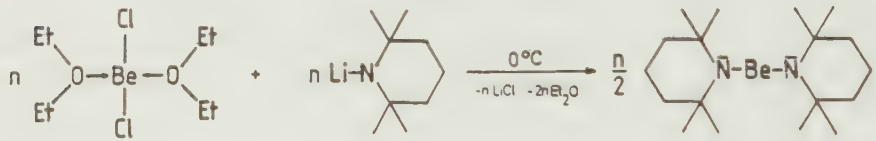
4.2.3.1 Allgemeines

Es wurde erwartet, daß die Umsetzung von LiTMP mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ analog der auf Seite 24 beschriebenen Umsetzung von Lithiumdiisopropylamid mit Berylliumchlorid-Etherat unter Bildung des 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinoberylliumchlorids nach



verlaufen würde.

Das Berylliumchlorid-Etherat wurde im 10 %igen Überschuß in Ether vorgelegt und bei 0 °C mit einer LiTMP-Suspension in Hexan langsam umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte aber nicht TMPBeCl, sonderen $(TMP)_2Be$, das nach



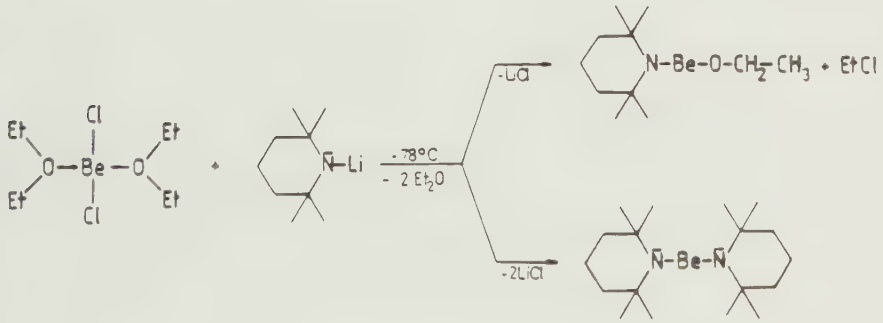
entstanden war, und vor der Destillation mittels NMR-Spektroskopie im Rohprodukt identifiziert wurde. Aus diesem Befund läßt sich auch die große Menge an Rückstand im Destillationskolben erklären, dessen ^9Be-NMR-spektroskopische untersuchung ergab, daß er weitgehend aus nicht umgesetzten $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ bestand, während in der Fritte nur 1 Äquivalent LiCl gefunden wurde.

Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, daß das gebildete TMPBeCl wesentlich reaktiver als das $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ sein sollte, da im TMPBeCl das Beryllium nur noch über eine energetisch

ungünstige 3-fach Koordination verfügt, so daß dieses mit weiterem LiTMP schneller als mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ reagieren sollte.

4.2.3.2 Umsetzung $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit LiTMP bei -78 °C

Auf Grund der positiven Erfahrung bei der Umsetzung von Beryllimchlorid-Etherat mit Lithiumdiisopropylamid wurde die Reaktion bei -78 °C durchgeführt. In diesem Fall erhielt man ein hochviskoses, gelblich-braunes Öl, das bei 68 °C / 0.01 Torr siedete. Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung des redestillierten Reaktionsprodukts bestand es aus etwa 15 % $(TMP)_2Be$ sowie 85 % Ethoxi(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-beryllium (= TMPBeOEt), das sich nach



gebildet hat. Dieses Gemisch läßt sich destillativ nicht trennen.

Daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um TMPBeOEt und nicht

um ein Ether-Addukt an TMPBeCl handelt, konnte durch negativen Chlorid-Nachweis (< 1%) und quantitative Auswertung der Integrale des ^{1}H-NMR-Spektrums belegt werden. Das gebildete CH_3CH_2Cl wurde zusammen mit dem Lösungsmittel in der Kühlfalle gefunden und NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

4.2.3.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von TMPBeOEt

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich ein Signal für die 4 Methylgruppen des TMP-Restes bei δ = 1.16 ppm, was einer Tieffeldverschiebung gegenüber TMPH von 0.11 ppm entspricht. Die Protonensignale für die CH_2-Gruppen des TMP-Restes können nicht aufgelöst werden, sie bilden ein Multiplett mit Maximum bei δ = 1.36 ppm. Das Triplett für die CH_3-Gruppe des Ethoxi-Restes findet sich bei δ = 1.08 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J(H/H)$ = 7.08 Hz, wobei das "linke" Signal des Tripletts mit dem Signal für die Methyl-Gruppen des TMP-Restes zusammenfällt. Das Quartett der CH_2-Gruppe erscheint bei δ = 3.79 ppm ($^3J(H/H)$ = 7.08 Hz). Dies entspricht im Vergleich mit Ether einer Entschirmung von nur 0.01 ppm für die CH_3-Gruppe, aber von 0.36 ppm für die CH_2-Gruppe, wie es zu erwarten ist.

Das Resonanzsignal bei δ = 7.70 ppm (h(1/2) = 40 Hz) weist gegenüber dem $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ einen Tieffeldshift von 6.55 ppm auf, wobei gleichzeitig auch die Halbhöhenbreite um 33 Hz zunimmt. Dadurch wird für das Berylliumatom die Koordinationszahl 3 belegt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum finden sich 6 Resonanzsignale, nämlich bei δ = 17.63, 17.87, 31.18, 36.81 52.30 und 61.15 ppm. Ihre eindeutige Zuordnung ist über das in "off-resonance-Technik" aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum möglich, da mit diesem Verfahren die Multiplizität der Signale bestimmt werden kann. Die Zuordnung ist im nachfolgend abgebildeten ^{13}C-NMR-Spektrum angegeben. Mit Ausnahme der beiden magnetisch äquivalenten C-Atome 1 und 5 sind alle anderen Resonanzsignale verglichen mit TMPH zu höherem Feld verschoben. Die Signallagen für die Ethoxi-Gruppe entsprechen nahezu denen des Diethylethers, sie erfahren nur einen geringen Hochfeldshift, der mit 6.25 ppm für die Methylen-Gruppe ausgeprägter als für die Methyl-Gruppe mit 0.53 ppm ist.

Für die Aussage, ob im TMPBeOEt die Verbrückung über den Stickstoff oder den Sauerstoff erfolgt, ist das ^{14}N-NMR-Spektrum am aussagekräftigsten. Hier wurde das Resonanzsignal für TMPBeOEt bei δ = -112 ppm gefunden. Dieser Wert ist charakteristisch für tetrakoordinierten Ammonium-Stickstoff, so daß eine Verbrückung über den Stickstoff sehr wahrscheinlich ist.

Nachfolgend ist in Abb. 8 das ^{1}H-, in Abb. 9 das ^{13}C ^{1}H - und in Abb. 10 das $^{13}C\{^{1}Hofr\}$-NMR-Spektrum des bei -78 ^{o}C erhaltenen Produktgemisches abgebildet. In den Spektren wurden die zu $(TMP)_2Be$ gehörenden Signale mit "x" gekennzeichnet.

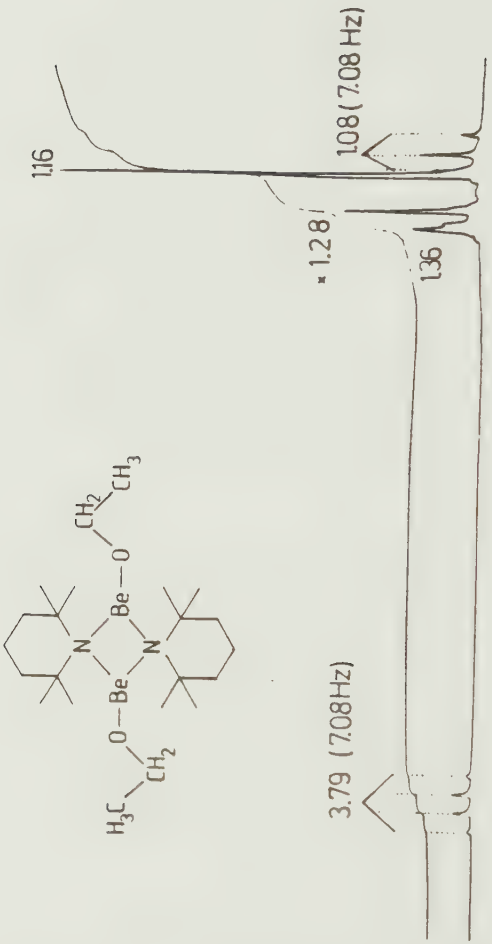


Abb. 8: 90 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von TMPBeOEt / $(TMP)_2Be$ in C_6D_6

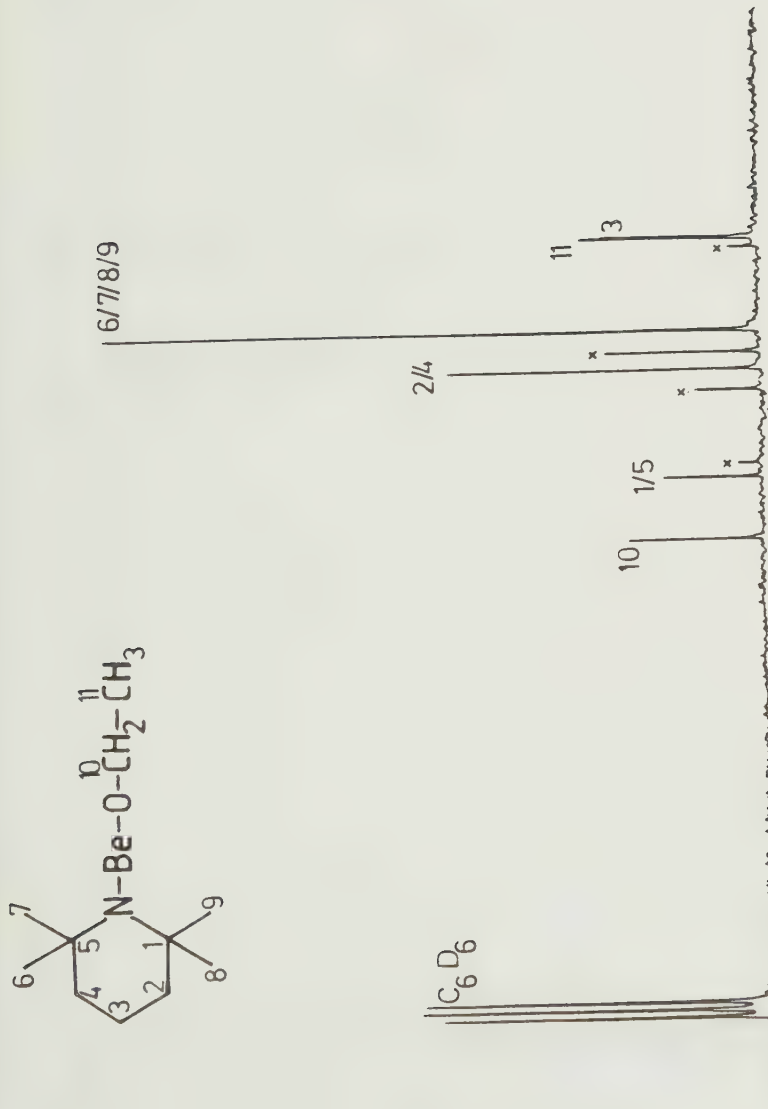


Abb. 9: 22.41 MHz $^{13}C\ ^{1}H$ -NMR-Spektrum von TMPBeOEt / $(TMP)_2Be$ in C_6D_6

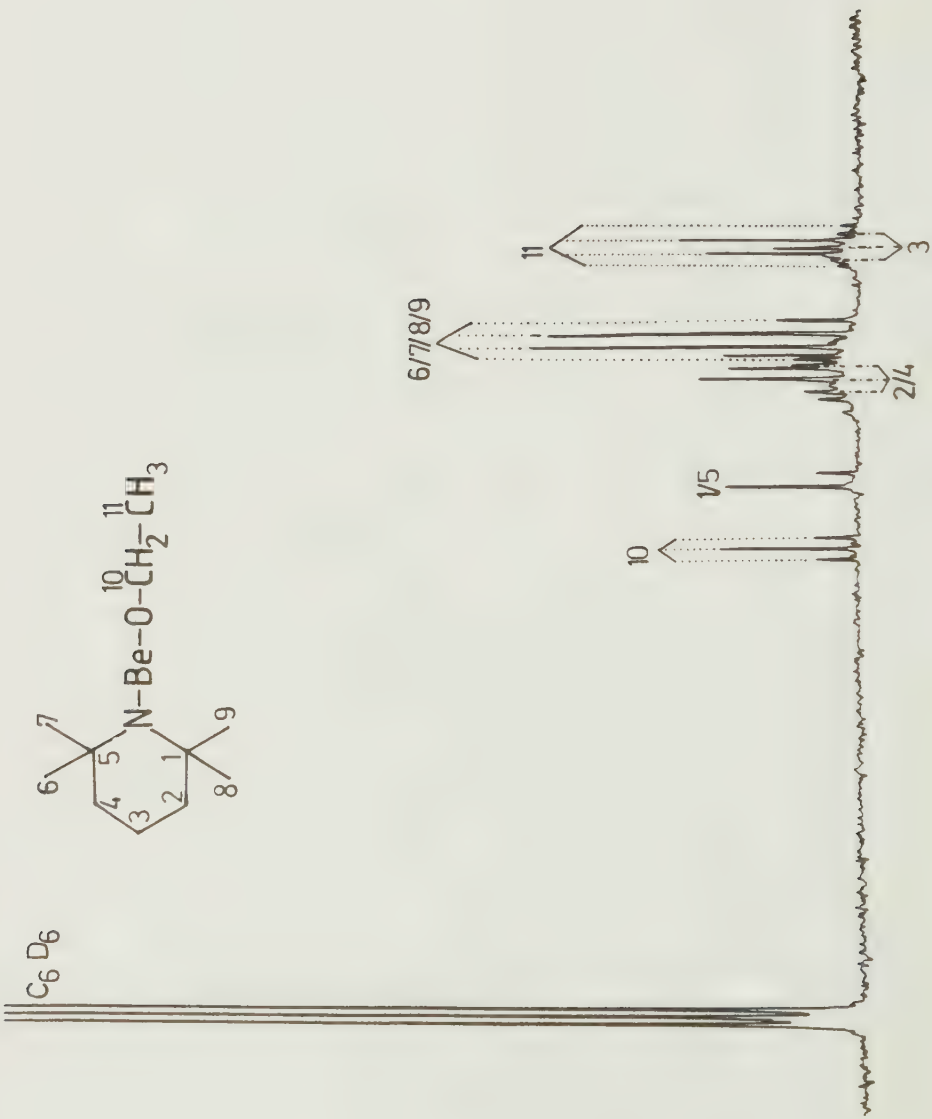
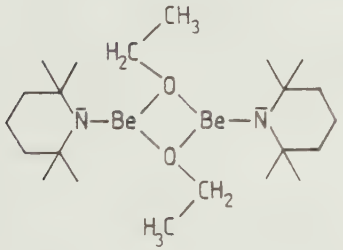


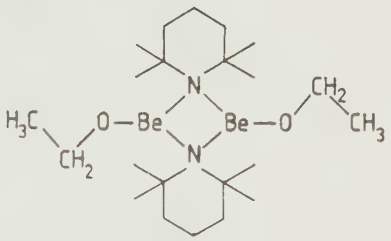
Abb. 10: 22.41 MHz ^{13}C ^{1}Hofr -NMR-Spektrum von TMPBeCl / $(TMP)_2Be$ in C_6D_6

4.2.3.2.2. Struktur von TMPBeOEt

Da im ^{9}Be-NMR-Spektrum nur ein Resonanzsignal bei δ = 7.7 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 40 Hz, wie sie für 3-fach koordiniertes Beryllium charakteristisch ist, auftritt, und sowohl im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum nur jeweils eine magnetisch äquivalente TMP- bzw. Ethyl-Gruppe auftritt, muß das Molekül eine C_i-Symmetrie aufweisen und damit dimer vorliegen. Da die Verbrückung der beiden Berylliumatome im dimeren Molekül entweder über die Sauerstoffatome der Ethoxi-Gruppe oder aber über die Stickstoffatome des TMP-Restes erfolgen kann, sind die beiden folgenden Strukturen



I



II

zu diskutieren.

Für die Struktur I spricht, daß der TMP-Rest auf Grund der 4 in 2,6-Stellung stehenden Methylgruppen einen sehr großen sterischen Anspruch besitzt, der der Dimerisierung über die Stickstoffatome entgegenwirkt. Zudem ist bekannt, daß im $Be(TMP)_2$ diese sterische Hinderung so groß ist, daß keine Dimerisierung mehr erfolgt [19].

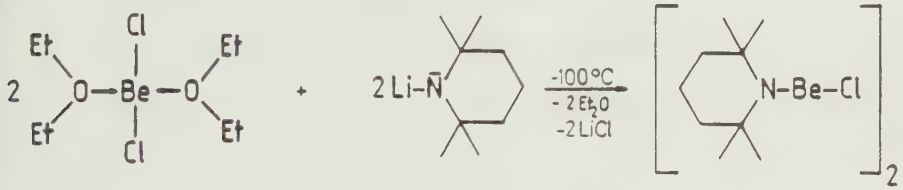
Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum ergeben sich jedoch starke Hinweise, daß das dimere TMPBeOEt in der Struktur II vorliegt. Alle Resonanzsignale für den TMP-Rest sind mit Ausnahme des Signales für die 4 magnetisch äquivalenten Methyl-Gruppen in 2.2.6.6-Stellung im Vergleich zu $(TMP)_2Be$ zu höherem Feld verschoben, während die C-Atome in 2.6-Stellung einen deutlichen Tieffeldshift von 1.00 ppm erfahren. Dieser läßt sich nur dadurch erklären, daß der Stickstoff des TMP-Restes eine positive Ladung trägt, und die C-Atome in 2.6-Stellung dies am stärksten spüren. Zudem ist die chemische Verschiebung für die C-Atome der Ethoxi-Gruppe nahezu unverändert im Vergleich zum Diethylether, so daß für den Sauerstoff eine 3-fach Koordination ausgeschlossen werden kann, denn dies sollte einen starken Tieffeldshift für den Methylen-Kohlenstoff der Ethoxi-Gruppe bewirken.

Eine eindeutige Aussage läßt jedoch das ^{14}N-NMR-Spektrum zu, mit dem ein tetrakoordinierter Ammonium-Stickstoff belegt wird.

Damit ist die Struktur II für das dimere TMPBeOEt gesichert. Es bildet sich aber die sterisch stärker belastete Konfiguration, da offenbar die Basizität des Stickstoffes die des Sauerstoffes deutlich übertrifft.

4.2.3.3 Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit LiTMP bei -100 °C

Durch eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur wurde versucht, die Etherspaltung zu unterdrücken. Als Reaktionstemperatur wurde -100 °C gewählt da hierbei das Lösungsmittelgemisch aus Ether, Hexan und Pentan ebenso wie das als Kühlflüssigkeit verwendete Pentan noch flüssig ist. Die spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigte, daß neben wenig TMPBeOEt (< 5 %) hauptsächlich TMPBeCl nach



gebildet wurde.

TMPBeCl konnte durch Sublimation bei 110 °C / 6.0×10^{-3} Torr in reiner Form erhalten werden. Es bildet farblose Kristalle vom Schmp. 105 -107 °C, die sich in Pentan, Benzol, Metnylenchlorid und Ether hervorragend lösen. An Luft zerfließen die Kristalle rasch unter Hydrolyse.

4.2.3.3.1 NMR-Spektren

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von TMPBeCl finden sich nur 2 Signale für die insgesamt 18 Protonen des TMP-Restes. Das Signal für 4 magnetisch äquivalente Metylgruppen findet sich bei δ = 1.30 ppm, während für die 3 Methylen-Gruppen ein nicht aufgelöstes

Multiplett bei δ = 1.64 ppm resultiert. Dies bedeutet für beide Signale eine Tieffeldverschiebung von 0.25 ppm gegenüber dem TMPH, aber eine praktisch deckungsgleiche Lage im Vergleich zu $(TMP)_2Be$.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist Signale bei δ = 19.13, 34.36, 39.85 und 50.38 ppm auf (zur Zuordnung siehe nachfolgend abgebildetes ^{13}C-NMR-Spektrum). Mit Ausnahme der beiden, dem Stickstoff benachbarten quartären Kohlenstoffe, liegen alle anderen C-Atome im Vergleich mit TMPBeOEt um etwa 3 ppm bei tieferem Feld. Lediglich das Signal bei 50.38 ppm für die C-Atome in 2.6-Stellung ist um 1.92 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Gruppen konnte über ihre relative Intensität, sowie über die im $^{13}C\{^1H\text{-NOE}\}$-NMR-Spektrum sichtbaren $^2J(C/H)$-Kopplungen erfolgen.

Das ^9Be-NMR-Spektrum zeigt nur 1 Resonanzsignal bei δ = 9.4 ppm mit einer Halbhöhenbreite h(1/2) = 60 Hz. Sowohl seine Lage als auch die Halbhöhenbreite sind für die Koordinationszahl 3 am Beryllium charakteristisch.

Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet sich das Signal bei δ = -134 ppm und zeigt damit eine Tetrakoordination für den Stickstoff an.

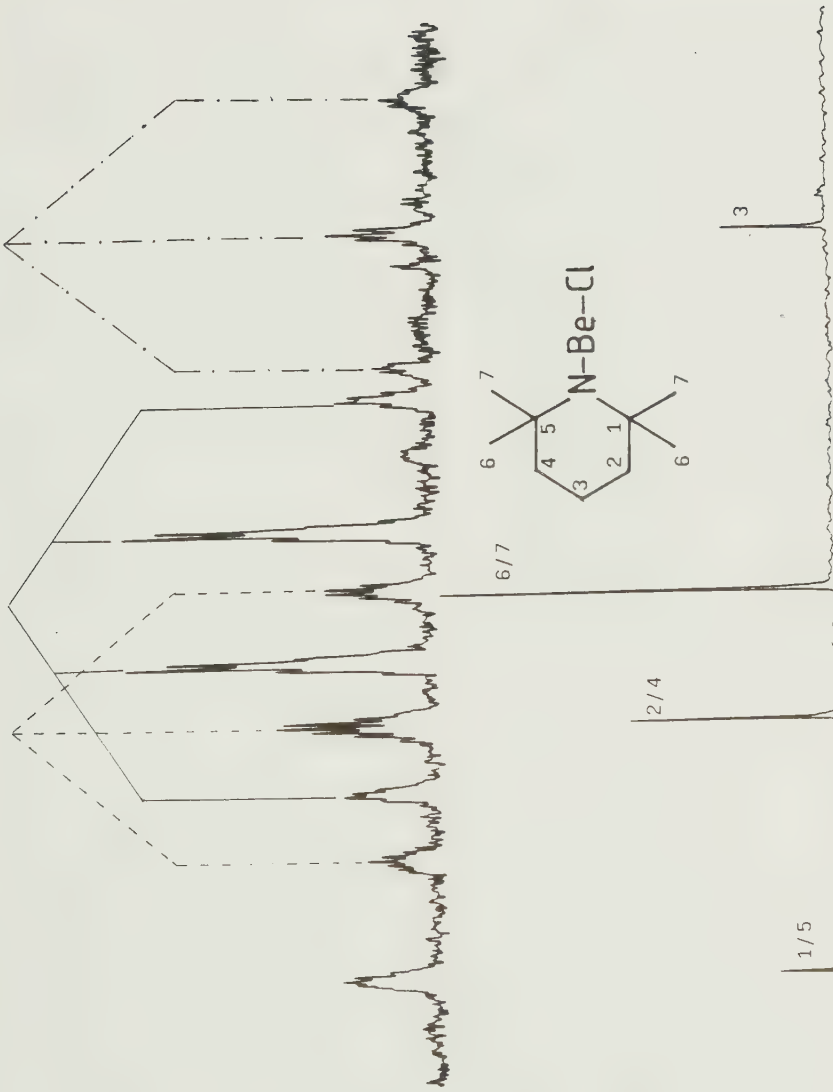


Abb. 11a: $^{13}C\{^{1}H\}$*-NMR-Spektrum von TMPBeCl*

Abb. 11b: $^{13}C\{^{1}H\text{-NOE}\}$*-NMR-Spektrum von TMPBeCl*

4.2.3.3.2 IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von TMPBeCl (siehe Abb. 12, Seite 59) zeigt im Bereich zwischen 2850 und 3050 cm^{-1} die charakteristischen Banden für die aliphatischen CH-Schwingungen. Zwischen 900 und 1500 cm^{-1}, zeigt es mehrere starke Banden, die den CC-Gerüstschwingungen zugeordnet werden können, und starke Ähnlichkeit mit denen im IR-Spektrum von $^{i}Pr_2NBeCl$ besitzen. Möglicherweise entspricht eine davon der BeN-Schwingung, die in diesem Bereich zu erwarten ist. Bei 585 cm^{-1} liegt eine starke Bande, die in Analogie zu $^{i}Pr_2NBeCl$ der terminalen BeCl-Schwingung zugeordnet werden kann.

Dies wäre ein weiteres Indiz dafür, daß die Verbrückung im dimeren TMPBeCl, ebenfalls wie im dimeren $^{i}Pr_2NBeCl$ über den Stickstoff erfolgt.

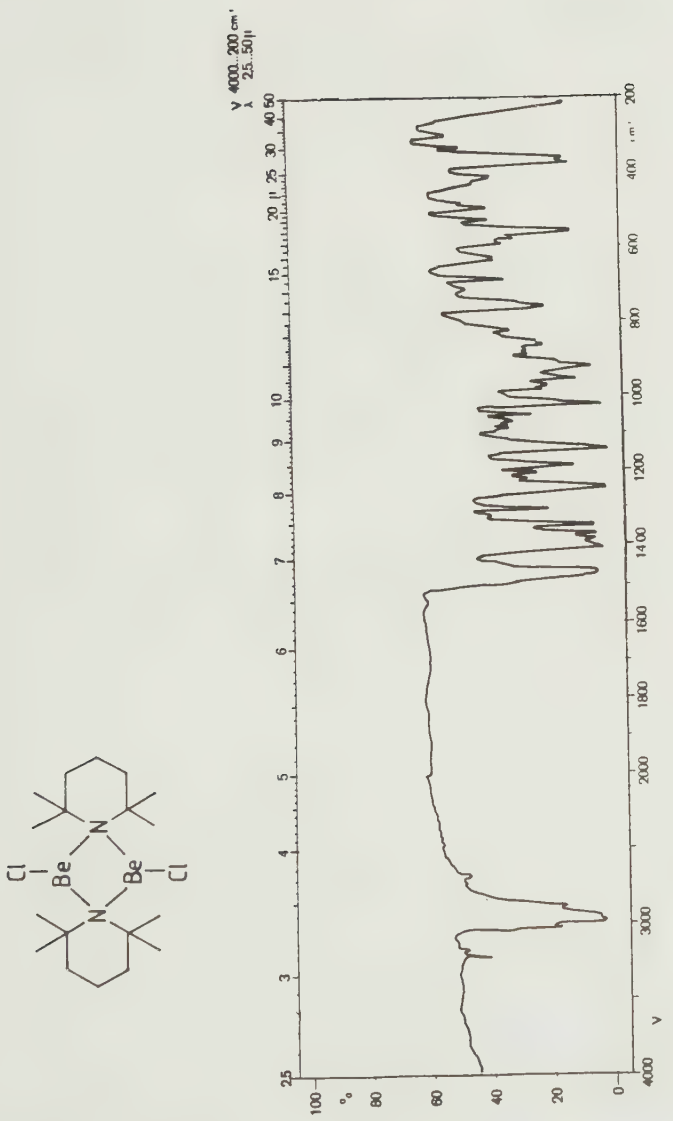


Abb. 12: IR-Spektrum von TMPBeCl in Nujol/Hostaflon

4.2.3.2.3 Massenspektrum

Im 70 eV Massenspektrum konnte $(TMPBeCl)_2$ sowohl durch seinen Molekülpeak bei m/z = 368, wie auch durch den Vergleich der Isotopenmuster des Molekül- und M-35 Peak's charakterisiert werden.

Bei den Isotopenmustern wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten theoretischen und den gemessenen Werten gefunden. Besonders charakteristisch waren hierbei die Intensitätsunterschiede in den Isotopenmustern, die durch den Einfluß der beiden Cl-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl bewirkt werden.

Nachfolgend sind die beiden berechneten Isotopenmuster für den M^+- und den M^+-35-Peak, die auch im gemessenen Spektrum gefunden wurden, graphisch abgebildet:

Massenpeak: M^+ = m/z = 368

M^+-35-Peak: = m/z 333

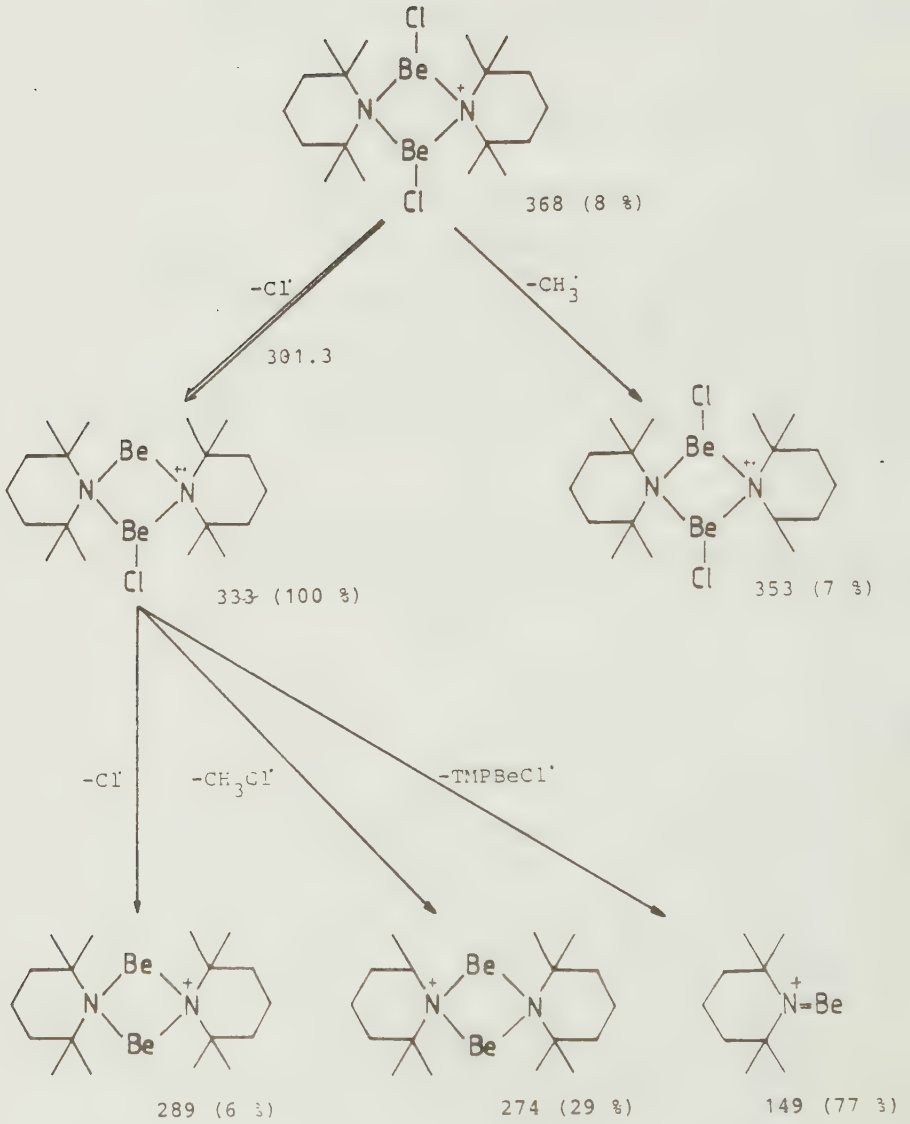
Die numerischen Werte für die berechneten und gemessenen Isotopenmuster sind nachfolgend ebenfalls angegeben:

Massenpeak: M^+ = m/z = 368

Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
368	100	100
369	21.42	20.5
370	66.14	65.4
371	13.80	13.1
372	11.62	11.1
373	2.26	1.8
274	0.22	----

M^+-35-Peak: = m/z = 333

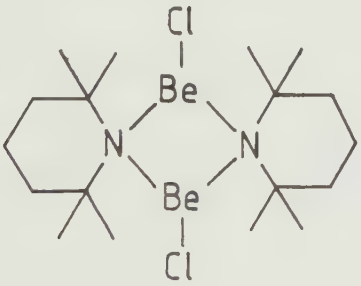
Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
333	100	100
334	21.42	21.0
335	34.16	33.7
336	6.95	6.2
337	0.70	0.5
338	0.03	---



Schema 4: Vorschlag für den massenspektrometrischen Abbau von TMPBeCl

4.2.3.3.3 Struktur von TMPBeCl

Analog zum TMPBeOEt muß auch beim TMPBeCl die Verbrückung sowohl über den Stickstoff des TMP-Restes wie auch über das Chlor-Atom diskutiert werden, da das ^{9}Be-NMR-Spektrum für das Beryllium eine 3-fach Koordination anzeigt. Auch die kryoskopische Molmassebestimmung beweist, daß das TMPBeCl dimer vorliegt. Da im IR-Spektrum möglicherweise eine Bande für die terminale BeCl-Schwingung vorhanden ist, das ^{14}N-NMR-Signal für den Stickstoff eine Tetrakoordination anzeigt und die ^{13}C-NMR-Daten ebenfalls für eine Verbrückung über den Stickstoff sprechen, muß das dimere TMPBeCl in folgender Konstitution vorliegen:



Nachfolgend sind in Tabelle 4 die ^{1}H-, ^{9}Be-, ^{13}C- und ^{14}N-NMR-Daten für HTMP, TMPBeOEt, TMPBeCl und $(TMP)_2Be$ angegeben.

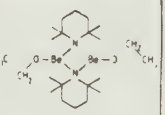
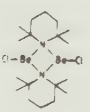
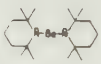
				
^{1}H	1.05 1.35	1.08* 1.16 1.36 3.79*	1.16 1.30 1.64	1.28 1.59
^{13}C	18.83 32,64 38.63 49.64	17.63* 17.87 31.18 36.81 52.30 61.15*	19.13 34.36 39.85 50.38	19.07 34.31 39.85 50.33
^{9}Be	---	7.7 (40)	9.4 (60)	15.3 (229)
^{14}N		-112	-134	-298

Tabelle 4: NMR-Daten für TMPH, TMPBeOEt, TMPBeCl und $(TMP)_2Be$

alle Werte in ppm, Halbhöhenbreiten h(1/2) in Hz

4.2.4 Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithium(^{t}butyl)(trimethylsilyl)amid

Nachdem die Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit LiTMP bei 0 °C zum Bisamid, bei -78 °C zur Etherspaltung und bei -100°C zu TMPBeCl führte, wurden die analogen Umsetzungen auch mit $LiN^tBuSiMe_3$ als Amidierungsreagenz durchgeführt, um Unterschiede im Reaktionsablauf auf Grund des veränderten sterischen Anspruches des Amidrestes festzustellen.

Im Gegensatz zu LiN^iPr_2 und LiTMP weist $LiN^tBuSiMe_3$ eine weitere funktionelle Gruppe auf. Somit kann man bei seiner Umsetzung mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ nicht nur die vorstehend beschriebenen Reaktionen und analogen Produkte erwarten, sondern auch solche, die über eine Spaltung der Si-N-Bindung entstehen können.

4.2.4.1 Umsetzung bei 0 °C

Bei der Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN^tBuSiMe_3$ im Molverhältnis 1:1 bei 0 °C läßt sich nach dem Aufarbeiten neben 5 % $^tBuSiMe_3NBeOEt$ als Hauptprodukt das Bis(^{t}butyl-trimethylsilylamino)beryllium isolieren und NMR-spektroskopisch charakterisieren. Der Rückstand enthält nicht umgesetztes $BeCl_2$ $2Et_2O$.

4.2.4.2 Umsetzung bei -78 °C

Wird die Umsetzung bei -78 °C durchgeführt, so bildet sich ein Gemisch von $(^tBuMe_3SiN)_2Be$, $^tBuMe_3SiNBeOEt$ und $^tBuMe_3SiNBeCl$ im Verhältnis von 2 : 4 : 4. Von diesen konnte destillativ nur das $(^tBuMe_3SiN)_2Be$ abgetrennt werden.

4.2.4.3 Umsetzung bei -100 °C

Wird die Umsetzung bei -100 °C durchgeführt, so läßt sich ein Gemisch von $^{t}BuMe_3SiNBeOEt$ und $^{t}BuMe_3SiNBeCl$ (Verhältnis 1.0 : 1.8) isolieren. Durch sehr vorsichtige Sublimation bei einer Ölbadtemperatur von 125 °C / 5.2 x 10^{-3} Torr konnte $^{t}BuMe_3SiNBeCl$ aus dem Gemisch abgetrennt werden.

4.2.4.4 NMR-Daten

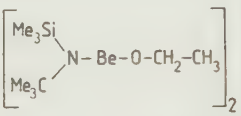
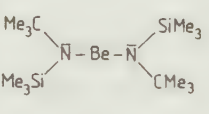
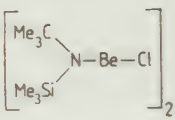
			
$\delta^{1}H$	0.16 1.15* 1.23 2.78*	0.22 1.32	0.25 1.29
$\delta^{13}C$	3.27 18.89* 33.19 65.44*	4.30 35.60 51.67	4.40 35.77 51.52
$\delta^{9}Be$	9.12 (85 Hz)	15.1 (259 Hz)	11.63 (90 Hz)

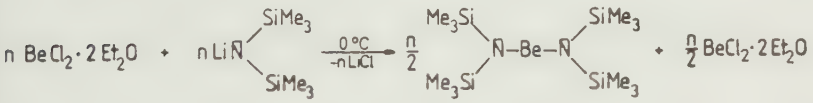
Tabelle 5: NMR-Daten der Verbindungen aus den vorher angeführten Umsetzungen

*Die Werte für die Ethoxi-Gruppe sind mit * gekennzeichnet.*

4.2.5 Umsetzung von Berylliumchorid-Etherat mit Lithiumhexamethyldisilylamid

Zur Vervollständigung der Reaktionsreihe wurde Lithiumhexamethyldisilylamid, $LiN(SiMe_3)_2$, bei 0 °C, -78 °C und -100 °C umgesetzt. Die Reaktionen verliefen analog zu den Umsetzungen mit $LiN^tBuSiMe_3$. Zwar ist der sterische Anspruch der Hexamethyldisilylamino-Gruppe auf Grund des längeren Si-N-Bindungsabstandes im Vergleich zum C-N-Bindungsabstand etwas geringer, doch ist dieser nicht so gravierend, daß er die Umsetzungen wesentlich beeinflussen könnte.

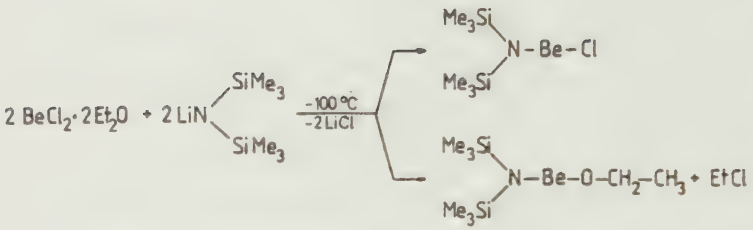
Wird die Umsetzung bei 0 °C durchgeführt, dann ensteht nach



ausschließlich Bis(hexamethyldisilylamino)beryllium, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Im Rückstand fand sich nicht umgesetztes $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ (^{9}Be-NMR-spektroskopisch nachgewiesen).

Bei -78 °C fällt bei der Umsetzung ein Produktgemisch an, das aus $((Me_3Si_2)N)_2Be$, $(Me_3Si)_2NBeOEt$ und $(Me_3Si)_2NBeCl$ im Verhältnis 1 : 4 : 2 besteht.

Wird die Reaktion bei -100 °C durchgeführt, so bilden sich nach



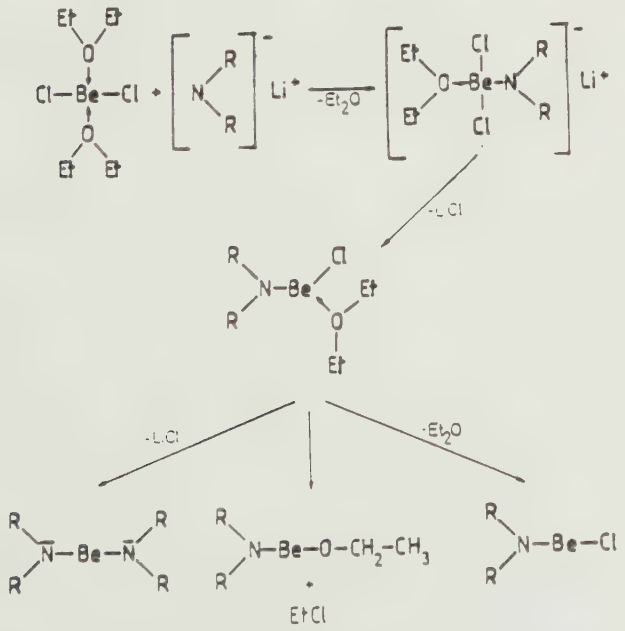
$(Me_3Si)_2NBeOEt$ und $(Me_3Si)_2NBeCl$ im Verhältnis 1.2 : 2.0, die sich durch Sublimation trennen lassen. Charakteristische NMR-Daten enthält Tabelle 6.

	$(Me_3Si)_2N-Be-O-CH_2-CH_3$	$(Me_3Si)_2N-Be-Cl$	$(Me_3Si)_2N-Be-N(SiMe_3)_2$
$\delta\ ^1H$	0.42 1.41 4.31	0.25	0.19
$\delta\ ^{13}C$	4.96 17.47* 63.15*	4.08	3.98
$\delta\ ^9Be$	9.10 (63 Hz)	6.93 (60 Hz)	12.5 (195 Hz)

Tabbelle 6: NMR-Daten der Verbindungen aus den Umsetzungen von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(SiMe_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen

4.2.6 Zusammenfassung

Die Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithiumamiden dürfte in Analogie zur Reaktion von festem Berylliumchlorid mit Diisopropylamin einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus folgen, wobei das Amid-Ion als stärkere Base zunächst 1 Ether-Molekühl aus $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ verdrängt. Aus der Amidoberylliumchlorid-Etherat-Stufe heraus folgt die LiCl-Eliminierung, die zur Zwischenstufe eines Aminoberylliumchlorid-Etherat's führt. Diese hat nun, je nach Reaktionstemperatur und sterischem Anspruch des Amid-Restes 3 Möglichkeiten zur Weiterreaktion, wie nachfolgend skizziert:

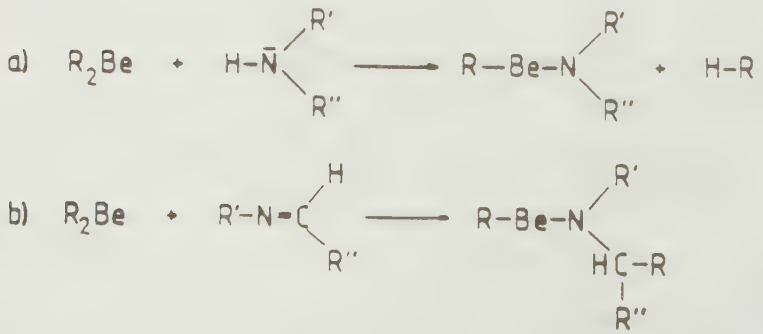


4.3 Organo(amino)beryllium-Verbindugungen

4.3.1 Allgemeines

In der Literatur sind einige Organo(amino)beryllium-Verbindungen des Typs RBeNR'R'' beschrieben. Bei den verschiedenen Organyl-Resten R, R' und R'' handelt es sich durchwegs um sterisch wenig anspruchsvolle Gruppen wie Methyl, Ethyl oder Phenyl. Zwar sind auch 2 Verbindungen mit R = ^{t}Butyl beschrieben, jedoch sind dann die Gruppen R' und R'' klein, d.h. Methyl oder Phenyl.

Daß sowohl die Organyl- als auch die Amino-Gruppe niemals gleichzeitig einen großen sterischen Anspruch aufweisen, liegt am Darstellungsverfahren. Erhalten wurden diese Organo(amino)-beryllium-Verbindungen nämlich entweder durch Aminolyse von Diorganoberyllium-Verbindungen nach a), oder durch die Addition von Dimethylberyllium an Schiff-Basen nach b) gewonnen [20) 21) 22) 23) 24)]. Diese Umsetzungen sind nachfolgend schematisch dargestellt:



Alle bisher bekannten Organo(amino)beryllium-Verbindungen liegen in unpolaren Lösungsmitteln dimer oder trimer vor.

4.3.2 Synthese von Organo(amino)beryllium-Verbindungen über Lithiumamide

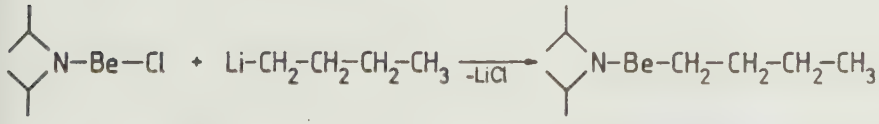
In Aminoberylliumhalogeniden liegen Verbindungen vor, die durch eine nucleophile Substitution des Chlor-Atoms durch eine sperrige Organyl-Gruppe den Zugang zu Organo(amino)-beryllium-Verbindungen, die sowohl am Organyl-Rest, wie auch am Amino-Rest einenen sterisch anspruchsvollen Substituenten aufweisen, den Zugang gemäß

ermöglichen sollten.

4.3.3 ^{n}Butyl(diisopropylamino)beryllium

4.3.3.1 Darstellung von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$

$^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ erhielt man glatt in 68 %iger Ausbeute bei der Umsetzung von ^{n}Butyllithium mit $^{i}Pr_2NBeCl$ in Hexan nach



Die Reaktion setzt bei 0 ^{o}C ein und wurde unter Rückfluß-

bedingungen vervollständigt.

$^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ bildet eine farblose, viskose Flüssigkeit vom Sdp. 76 °C / 0.1 Torr, die an feuchter Luft sofort hydrolysiert. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergibt eine relative Masse von 329, so daß $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ in diesem Lösungsmittel dimer vorliegt.

4.3.3.2 NMR-Spektren

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist die Diisopropylamino-Gruppe an ihrem charakteristischen Dublett bei δ = 1.14 ppm und dem Septett bei δ = 3.04 ppm zu erkennen, während die ^{n}Butyl-Gruppe zu einem komplizierten Aufspaltungsmuster von 3 Signalgruppen bei δ = 0.14, 0.88 und 1.67 ppm (jeweils Mittelwert des Multipletts) führt.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum treten nur 5 statt 6 Resonanzsignale auf, wobei das Signal bei δ = 14.32 ppm charakteristisch für die Methyl-Gruppe des ^{n}Butyl-Substituenten ist. Ein Signal für den direkt an das Beryllium-Atom gebundenen Kohlenstoff ist nicht erkennbar. Grund dafür ist seine Nachbarschaft zum Quadrupolkern des Berylliums, wodurch es auch für den Kohlenstoff zu einer Verkürzung der transversalen Relaxationszeit T_2 und damit zu einer starken Linienverbreiterung des Signales kommt. Dieses Phänomen wird auch bei Organobor-Verbindungen [25] wie auch bei anderen Verbindungen mit Kernquadrupol-Elementen beobachtet.

Die Signale für die Diisopropylamino-Gruppe liegen bei δ = 24.22 und 45.74 ppm, für die ^{n}Butyl-Gruppe liegen sie bei δ = 14.32, 30.68 und 30.96 ppm (siehe hierzu die nachfolgend abgebildeten NMR-Spektren).

Im ^{9}Be-NMR-Spektrum ist nur ein Resonanzsignal sichtbar, das bei δ = 16.6 ppm liegt. Dies entspricht einer starken Entschirmung im Vergleich zu $^{i}Pr_2NBeCl$ (Δ = 5.9 ppm). Auch ist eine starke Entschirmung (Δ = 3.9 ppm) gegenüber $(^{i}Pr_2N)_2Be$ festzustellen. Die Halbhöhenbreite des Resonanzsignals im ^{9}Be-NMR-Spektrum beträgt beachtliche 180 Hz.

Auch bei Aufnahme von Hochtemperatur-NMR-Spektren trat keine Änderung im Befund ein. Weder trat im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum ein Signal für den Be-gebundenen Kohlenstoff auf, noch änderte sich das ^{9}Be-NMR-Signal in seiner Lage oder in seiner Halbhöhenbreite.

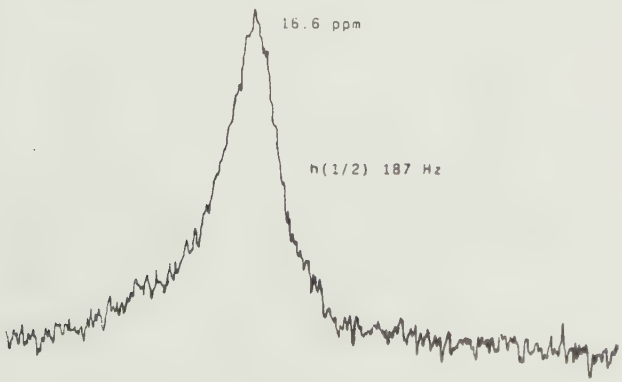


Abb. 13: ^{9}Be-NMR-Spektrum von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ in C_6D_6

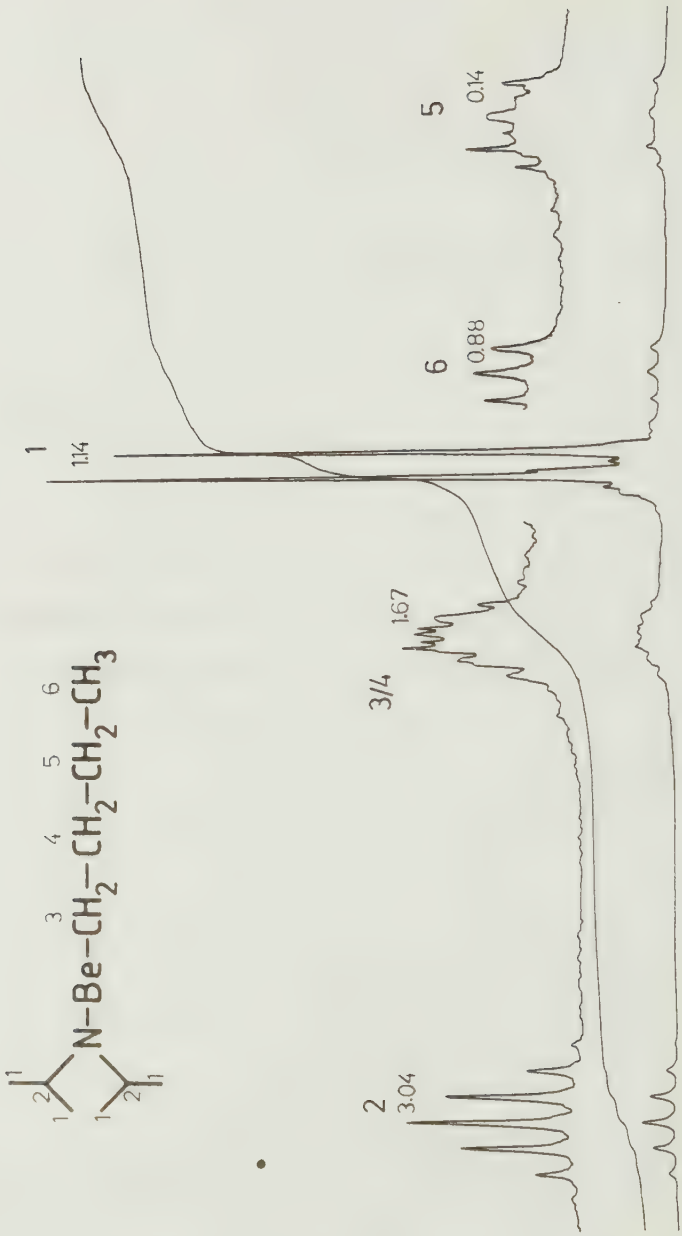


Abb. 14: 90 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von ^{n}BuBeN^{i}Pr$_{2}$

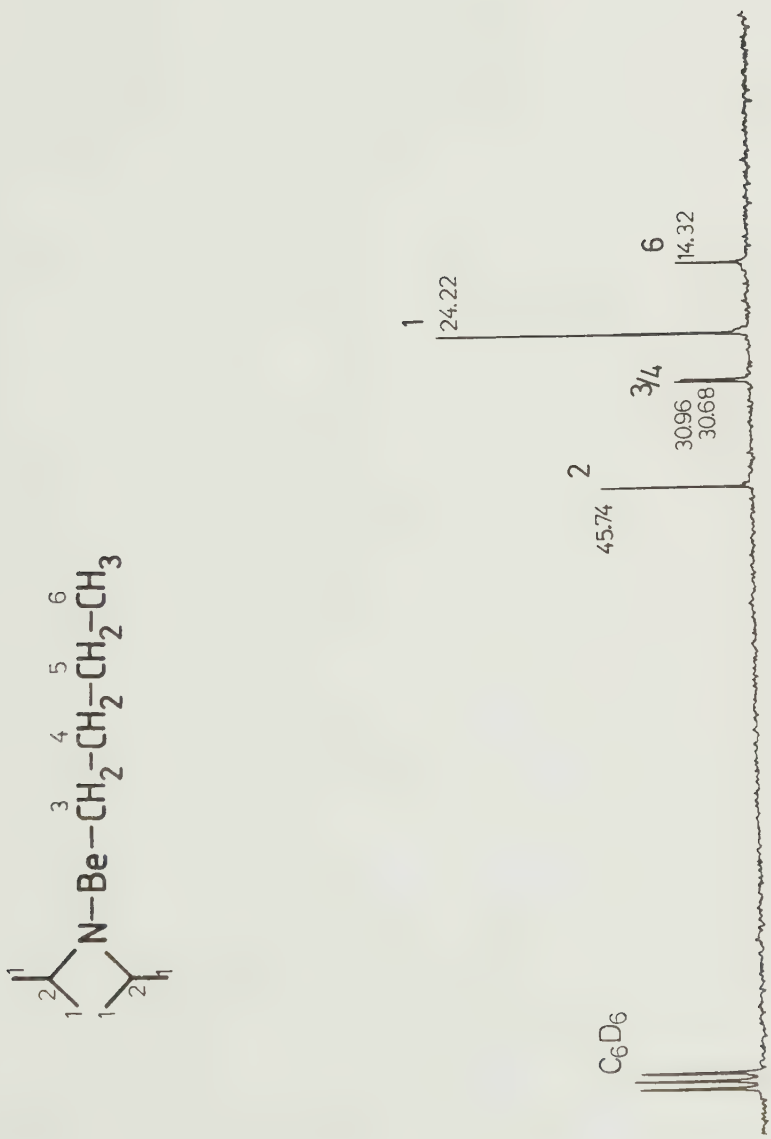


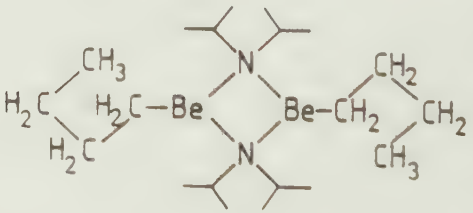
Abb. 15: 22.46 MHz ^{13}C ^{1}H -NMR-Spektrum von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$

4.3.3.3 Struktur von $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$

Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan weist $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ als Dimeres aus (gef. 329, ber. für das Monomere 166.22). Somit ist der beobachtete ^{9}Be-NMR-Wert (δ = 16.6 ppm) in diesem Falle kein Indiz für eine 2-fach Koordination am Beryllium. Der Abschirmungsverlust geht vielmehr auf die Organyl-Gruppe zurück, in Analogie zu Organoaluminium-Verbindungen.

Die Verbrückung zum Dimeren dürfte über den Stickstoff erfolgen, da als Ausgangsverbindung das dimere, stickstoffverbrückte $^{i}Pr_2NBeCl$ dient, bei dem in Lösung keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Dimer und Monomer beobachtbar ist. Zudem sprechen auch die ^{13}C-NMR-Daten für eine Verbrückung über den Stickstoff.

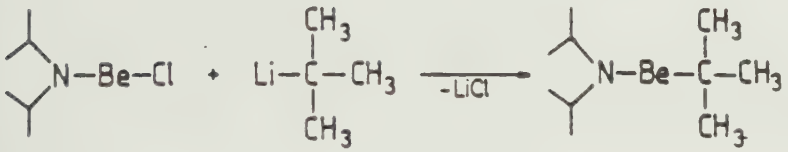
Dem dimeren ^{n}Butyl(diisopropylamino)beryllium ist daher die folgende Struktur zuzuordnen:



.3.4 ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium

.3.4.1 Allgemeines

achdem die Darstellung von ^{n}BuBeN^{i}Pr$_2$ problemlos gelang, urde die Umsetzung von ^{i}Pr$_2$NBeCl mit dem sperrigeren Rea- enz ^{t}Butyllithium nach

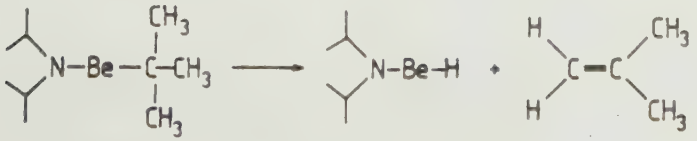


ntersucht.

.3.4.2 Darstellung von ^{t}BuBeN^{i}Pr$_2$

ei der Umsetzung von ^{i}Pr$_2$NBeCl mit ^{t}BuLi bei 0 °C tritt be- eits während des Zutropfens der ^{t}BuLi-Lösung Gasentwicklung uf, und das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, daß ehrere Produkte entstanden sein mußten.

ie Gasentwicklung legt nahe, das die ^{t}Butyl-Gruppe als Hydrid- onor reagiert und Isobuten eliminiert wird. Ein Produkt könnte omit die Hydrid-Verbindung ^{i}Pr$_2$NBeH sein, die nach



ntsteht.

Die Sublimation des gelblich-braunen Rohprodukts (90 °C Ölbadtemperatur, 0.01 Torr) führt zu einem farblosen Feststoff, der sich als ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium erwies. Im Sublimationsrückstand konnte NMR-spektroskopisch kein $^{i}Pr_2NBeH$ nachgewiesen werden.

Wird die Umsetzung bei -78 °C durchgeführt, so lassen sich Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken. Die Ausbeute an ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium steigt dann von 48 % auf 78 %.

4.3.4.3 Charakterisierung von $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich das Resonanzsignal für die ^{t}Butyl-Gruppe bei δ = 0.92 ppm, die Signale für die Diisopropylamino-Gruppe bei δ = 1.26 und 3.31 ppm, die an ihrer charakteristischen Aufspaltung leicht zu erkennen ist.

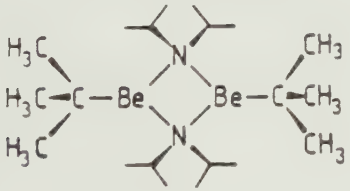
Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum findet man neben den beiden Signalen für die Diisopropylamino-Gruppe nur 1 Signal für die drei Methyl-Gruppen des ^{t}Butyl-Substituenten. Das Signal für den berylliumgebundenen quarternären Kohlenstoff könnte durch eine selektive ^{9}Be-Entkopplung im ^{13}C-NMR-Spektrum sichtbar gemacht werden.

Die Werte für die δ ^{13}C-Verschiebungen betragen 24.67, 33.60 und 46.27 ppm. Durch ein $^{13}C\{^{1}H\text{-NOE}\}$-NMR-Experiment läßt sich das 1. Signal den Methyl-Gruppen, das 3. Signal den sekundären Kohlenstoffen der Diisopropyl-Gruppen und das 2. Signal

en Methyl-Gruppen des ^{t}Butyl-Restes zuordnen.

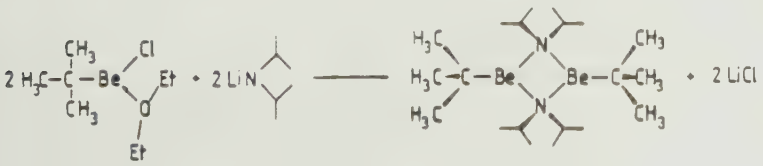
as ^{9}Be-NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß nur ein Signal
ei δ = 19.1 ppm (h(1/2) = 190 Hz).

ie kryoskopische Molmassenbestimmung in Cyclohexan ergab mit
= 331, daß auch ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium in Lösung
imer vorliegt, wie es bereits durch das ^{9}Be-NMR-Spektrum
ngezeigt wird. Ihm kann damit die folgende Struktur zuge-
rdnet werden:



.3.4.4 Darstellung von ^{t}BuBeN^{i}Pr$_2$ aus ^{t}BuBeCl und LiN^{i}Pr$_2$

m Prinzip müßten sich Organo(amino)beryllium-Verbindungen
uch durch "inverse" Reaktion , d.h. aus Organoberylliumhalo-
enid und einem Lithiumamid darstellen lassen. Dieser Syn-
heseweg wurde für ^{t}BuBeN^{i}Pr$_2$ überprüft, das aus LiN^{i}Pr$_2$
nd ^{t}BuBeCl Et$_2$O nach



dargestellt wurde.

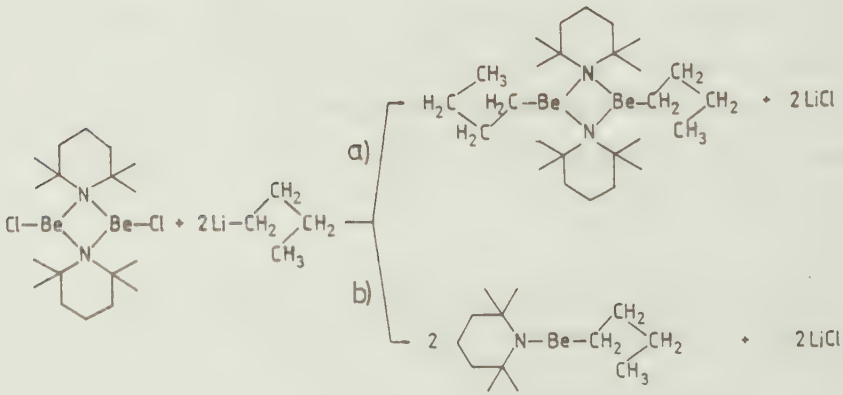
Die Reaktion führte glatt zu $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$, das in 78 % Ausbeute isoliert werden konnte.

Die NMR-Daten waren mit denen des aus $^{i}Pr_2NBeCl$ und $^{t}BuLi$ dargestellten Produktes identisch.

4.3.5 ^{n}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)beryllium

4.3.5.1 Allgemeines

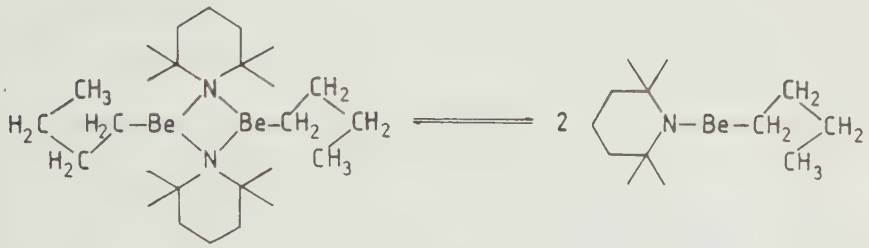
Ersetzt man die Diisopropylamino-Gruppe gegen den sterisch anspruchsvolleren Tetramethylpiperidino-Rest, so könnte die Dimerisierung der bisher beschriebenen Organo(amino)beryllium-Verbindungen unterdrückt und damit eine weitere Klasse von 2-fach kooridinierten kovalenten Beryllium-Verbindungen zugänglich gemacht werden.



4.3.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von ^{n}BuBeTMP wurde TMPBeCl in Hexan gelöst und langsam mit einer Lösung von ^{n}BuLi in Hexan versetzt. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde ein farbloses, viskoses Öl vom Sdp. 98 - 104 ^{o}C / 5.9 x 10^{-3} Torr erhalten, das als ^{n}BuBeTMP charakterisiert wurde.

Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergibt den Wert 410. Dieser entspricht sehr gut dem für ein dimeres Molekül TMPBe^{n}Bu berechneten von 412.84. Somit ergeben sich keine Anzeichen für ein etwaiges Gleichgewicht zwischen Mono- und Dimeren nach



in Lösung.

4.3.5.2 NMR-Spektren

Im ^{1}H NMR-Spektrum erscheint das Signal für die 4 Methyl-Gruppen des TMP-Restes als Singulett bei δ = 1.32 ppm, während für die CH_2-Gruppen des TMP-Restes ein Multiplett bei δ = 1.67 ppm teilweise mit dem Multiplett für die CH_2-Gruppen des ^{n}Butyl-Restes bei δ = 1.31 ppm überlagert. Dies ist auch aus der Auswertung der Integrale zu entnehmen. Die beiden weiteren Muliplets für die ^{n}Butyl-Gruppen liegen bei δ =

0.30 und 1.01 ppm.

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum sind 4 Signale bei δ = 19.99 (t), 35.10 (q), 40.44 (t) und 50.83 (s) ppm dem TMP-Rest zuzuordnen. Die ^{n}Butyl-Gruppen führen in Analogie zu ^{n}BuBeN^{i}Pr$_2$ zu nur 3 Signalen (δ = 13.22 (q), 31.98 (t) und 32.20 (t)). Der Be-gebundene Kohlenstoff ist im Spektrum nicht "sichtbar".

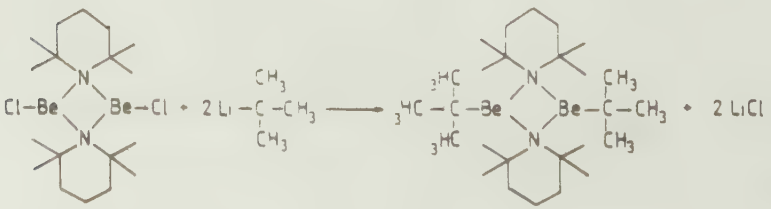
Im ^{9}Be-NMR-Spektrum liegt das Resonanzsignal bei δ =11.6 ppm und weist eine Halbhöhenbreite h(1/2) = 145 Hz auf. Der Be-Kern ist somit wesentlich weniger stark entschirmt als im ^{n}BuBeN^{i}Pr$_2$. Gegenüber ^{i}Pr$_2$NBeCl beträgt der Tieffeldshift bei ^{n}BuBeTMP 2.2 ppm, beim analogen ^{n}BuBeN^{i}Pr$_2$ immerhin 5.9 ppm.

Zusammen mit den ^{13}C-NMR-Daten ist der Strukturvorschlag auf Seite 77 für das dimere ^{n}BuBeTMP gesichert.

4.3.6 ^{t}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)beryllium

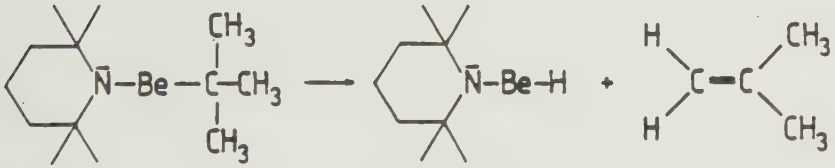
4.3.6.1 Allgemeines

Nachdem die Synthese von ^{n}BuBeTMP gelungen war, sollte nach



^{t}BuBeTMP dargestellt werden.

Wird die Umsetzung bei RT durchgeführt, so tritt bei Zugabe von ^{t}BuLi zum TMPBeCl sofort Gasentwicklung auf. Die Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, daß weder im ^{1}H-, noch im ^{13}C-NMR-Spektrum neben dem Signal für die 4 Methyl-Gruppen des TMP-Restes ein in seiner Intensität vergleichbares Signal für die 3 Methyl-Gruppen des ^{t}Butyl-Restes zu finden ist. Somit ist wahrscheinlich eine Olefin-Eliminierung nach



erfolgt.

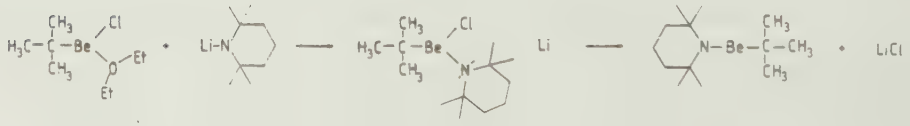
Wird die Umsetzung bei 0 °C oder -78 °C in Pentan durchgeführt, dann setzt beim Auftauen auf RT bei ca. 10 °C eine kräftige Gasentwicklung ein. Die von den Produkten der aufgearbeiteten Umsetzungen bei tiefer Temperatur erhaltenen NMR-Spektren waren mit denen des Produktes der Umsetzung bei RT weitgehend identisch. Auch in den von der Reaktionslösung der Umsetzung bei -78 °C ohne Unterbrechung der Kühlung aufgenommenen ^{1}H- und ^{13}C-TT-NMR-Spektren war kein Signal für die ^{t}Butyl-Gruppe zu finden. Das ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigt eine weitere Entschirmung des Berylliums gegenüber $(TMPBeCl)_2$ an und zeigt erwartungsgemäß ein Signal bei δ = 11.9 ppm (h(1/2) = 140 Hz). Da bei der Umsetzung 1 Äquivalent LiCl entsteht, kann von einer Substitution des Chlors ausge-

gangen werden.

4.3.6.2 Versuch der Darstellung aus ^{t}BuBeCl und LiTMP

Geht man davon aus, daß die Substitution des Chlors im dimeren $(TMPBeCl)_2$ durch das Carbanion einem Additions-Eliminiungs-Schema folgt, d.h. daß die BeN-Bindungen sich im Zuge des Substitutionsprozesses nicht lösen, dann ist das Beryllium in der at-Zwischenstufe sicher sterisch sehr stark belastet. Durch Dehydroberyllierung wird dieses dann sterisch stärker entlastet als durch Austritt von Chlorid. Folglich könnte eine Synthese erfolgreicher sein, in der eine sterisch weniger überlastete Zwischenstufe durchlaufen wird.

Aus diesen Gründen wurde ^{t}BuBeCl·Et_2O mit LiTMP zu Reaktion gebracht, da das Amid-Ion im ersten Schritt den gebundenen Ether verdrängen und somit eine Zwischenstufe mit 3-fach koordiniertem Beryllium durchlaufen könnte.



Die entsprechende Umsetzung wurde sowohl bei 0 °C wie auch bei -78 °C durchgeführt, jedoch konnte nie ^{t}BuBeTMP, sondern nur die bereits von den Umsetzungen mit TMPBeCl her bekannte

Gasentwicklung beobachtet werden. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung der Rohprodukte sind diese mit denen der Umsetzungen von TMPBeCl mit ^{t}BuLi identisch. Das Produkt ist nicht unzersetzt destillierbar. Nach NMR-Daten liegt aber das Hauptprodukt mit einem Anteil > 50 % vor. Die typischen NMR-Spektren finden sich in Abb. 16.

Danach sind sowohl im ^{1}H- wie auch im ^{13}C-NMR-Spektrum Signale nur für die TMP-Gruppe erkennbar. Das ^{9}Be-NMR-Spektrum weist ein Signal bei δ = 11.9 ppm mit einer Halbhöhenbreite h(1/2) = 140 Hz auf.

Neben den Signalen für das Hauptprodukt sind in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren auch noch Signale für Nebenprodukte enthalten, deren Intensität für die Signale der Me-Gruppen der TMP-Reste jedoch unter 10 % der des Signales für die Me-Gruppen des Hauptproduktes liegen.

4.3.6.3 Diskussion der NMR-Daten

Die δ-Werte der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren liegen sehr nahe bei denen für TMPBeCl, jedoch ist das Produkt völlig Cl-frei. Das ^{9}Be-NMR-Spektrum weist aber zweifelsfrei darauf hin, daß eine andere Verbindung vorliegt. Seine Tieffeldverschiebung von 2.5 ppm gegenüber TMPBeCl entspricht einer erheblichen Entschirmung des Beryllium-Kernes. Die Halbhöhenbreite des Resonanzsignales liegt mit 140 Hz eindeutig im Bereich von 3-fach koordiniertem Beryllium. Die Ergebnisse legen nahe, daß das Hauptprodukt Tetramethylpiperidinoberylliumhydrid ist.

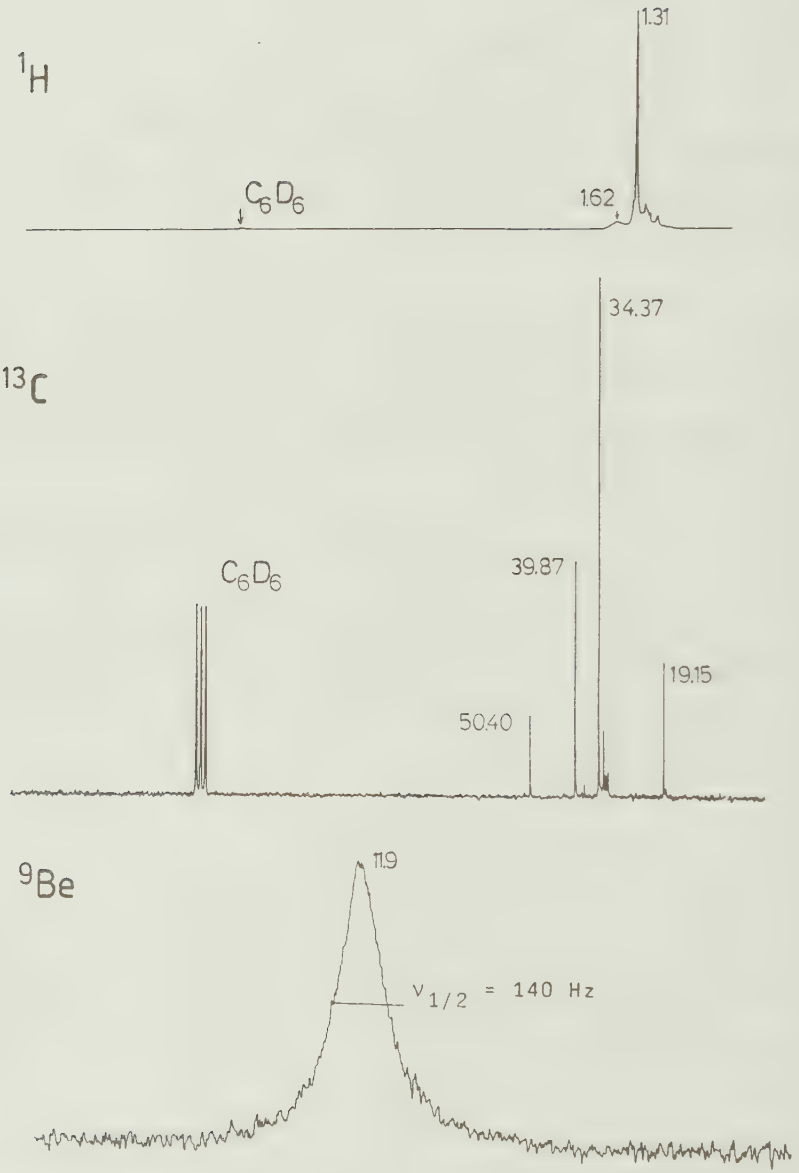
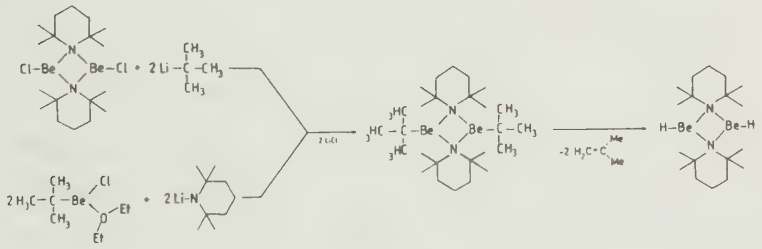


Abb. 16: ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und ^{9}Be-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Umsetzung von TMPBeCl mit $^{t}BuLi$ bei -78 °C in C_6D_6

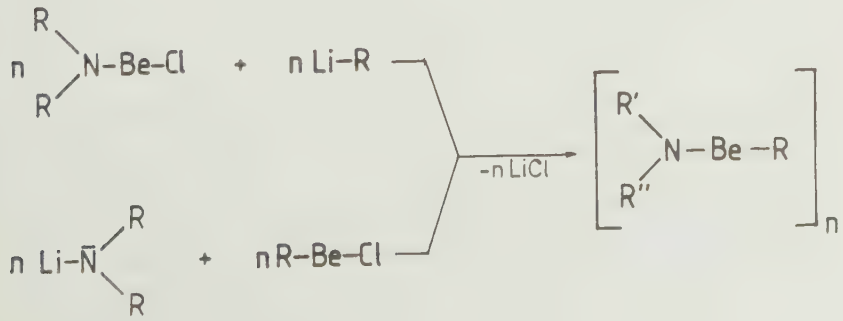
Daß die beiden Be-gebundenen Wasserstoff-Atome im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht sichtbar sind, ist mit dem Einfluß des Kernquadrupolmomentes des Berylliums zu erklären, das zu einer sehr starken Linienverbreiterung für das Resonanzsignal führt, das durch die Kopplung mit dem Beryllium ohnehin bereits in ein Quartett mit geringer Kopplungskonstante aufgespalten ist.

Die Umsetzungen von TMPBeCl mit ^{t}BuLi, bzw. ^{t}BuBeCl·Et$_2$O mit LiTMP können deshalb wie folgt formuliert werden:



4.3.7 Zusammenfassung

Organo(dialkylamino)beryllium-Verbindungen des Typs R-Be-NR'R'' können nach 2 neuen Synthesen, die durch die Gleichungen



beschrieben werden, in guter Ausbeute dargestellt werden.

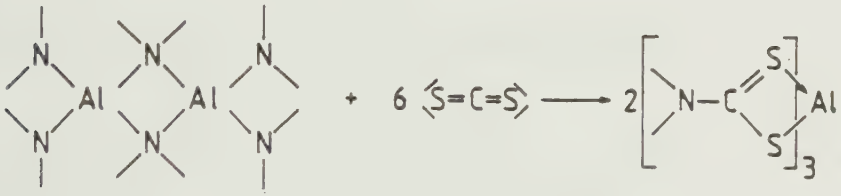
Ist der sterische Anspruch der 3 Organylreste verhältnismäßig gering, so erfolgt die Bildung von R-Be-NR'R' problemlos, wie aus den Umsetzungen, die zu den Verbindungen $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$, $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$ und $^{n}BuBeTMP$ führten, zu sehen ist. Ist jedoch der sterische Anspruch aus beiden Gruppen sehr hoch, wie es bei der Umsetzung von TMPBeCl mit $^{t}BuLi$ der Fall ist, so geht die Reaktion nicht mehr in die gewünschte Richtung.

Der sterische Anspruch ist hier so groß, daß $^{t}BuBeTMP$ monomer vorliegen mußte. Dieser sterischen Überlastung mit der energetisch ungünstigen 2-fach Koordination für das Beryllium entgeht das Molekül dadurch, daß es Isobuten eliminiert und dann dimerisiert, wodurch es die günstigere 3-fach Koordination erhält. Das gleiche Phanomen wird auch beim monomeren Di(^{t}butyl)beryllium beobachtet [26], das bei RT innerhalb einiger Tage ebenfalls Isobuten eliminiert, jedoch als Etheraddukt mit 3-fach Koordination am Beryllium vollkommen stabil ist.

4.4 Insertionsreaktionen

4.4.1 Allgemeines

Nachdem Schwefelkohlenstoff, CS_2, relativ leicht in Tris(dimethylamino)aluminium nach



insertiert [27] und dabei ein Dithiocarbaminat bildet, wurde dieser Reaktionstyp auch an Aminoberyllium-Verbindungen untersucht.

Zu untersuchen galt es dabei, welche unterschiedlichen Reaktivitäten terminale und brückenständige R_2N-Gruppen sowie Beryllium-Verbindungen mit der Koordinationszahl 2, 3 und 4 besitzen.

Zur Insertion wurde nicht nur der Schwefelkohlenstoff, sondern auch das sterisch etwas weniger anspruchsvolle Kohlendioxid verwendet. Dies geschah deshalb, um den Einfluß des sterischen Faktors besser erfassen zu konnen.

4.4.2 Insertionsreaktionen mit Schwefelkohlenstoff

4.4.2.1 Allgemeines

Berylliumsulfid, BeS, war lange Zeit die einzige Verbindung, in der Beryllium und Schwefel direkt miteinander verbunden

sind. Es wurde von H.v. Wartenberg [28] nach

$$Be + S \xrightarrow{\Delta T} BeS$$

aus den Elementen erhalten.

Berylliumsulfid ist in Wasser unlöslich und wird im Gegensatz zu allen anderen Erdalkalimetallsulfiden von Wasser nicht angegriffen. Nach A.W. Zachariasen [29] kristallisiert Berylliumsulfid in der Zinkblende-Struktur mit den Achsenlängen a = 512.9 pm und b = 562.5 pm. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 425 pm, sie enthält 4 Moleküle. Die Dichte von Berylliumsulfid wurde nach der Schwebemethode zu 2.63 g/cm^3 bestimmt.

Coates und Fishwick synthetisierten dann 1968 [30] Berylliummerkaptane, wobei alle bisher untersuchten als Tetramere vorliegen.

4.4.2.2 Reaktion von monomerem Bis(diisopropylamino)-beryllium mit Schwefelkohlenstoff

Ob eine Insertion von Schwefelkohlenstoff in Aminoberyllium-Verbindungen überhaupt analog dem Tris(dimethylamino)alan insertiert, wurde zuerst am Bis(diisopropylamino)beryllium untersucht, da der Bindungsabstand bei den vergleichbaren Beryllium-Verbindungen um ca. 20 pm kürzer als bei den ent-

sprechenden Aluminium-Verbindungen. So ist die durchschnittliche AlN-Bindungslänge 195 pm, die der terminalen BeN-Bindung 156 pm. Hieraus sollten sich deutliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit ergeben.

4.4.2.2.1 Darstellung von Bis(diisopropyldithiocarbaminato)beryllium

Monomeres $(^{i}Pr_2N)_2Be$ setzt sich mit CS_2 bereitwillig zu Bis(diisopropyldithiocarbaminato)beryllium um. Zweckmäßigerweise verwendet man CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels als bräunlicher Rückstand zurück, aus dem es in 50 %iger Ausbeute analysenrein als farblose Kristalle heraussublimiert werden kann. Bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel kristallisiert es in der Kälte mit 85 %iger Ausbeute aus.

Bei der Umsetzung insertieren 2 Moleküle CS_2 in Bis(diisopropylamino)beryllium nach

$Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ ist in allen aprotischen Lösungsmitteln sehr gut löslich, und kann aus sehr wenig Pentan umkristallisiert werden.

4.4.2.2.2 Charakterisierung von Bis(diisopropyl-dithiocarbaminato)beryllium

4.4.2.2.2.1 Physikalische Daten

$Be(S_2CN^iPr_2)_2$ bildet bei der Sublimation bei 140 °C Ölbadtemperatur im Vakuum (6.8×10^{-3} Torr) farblose, wachsartige Kristalle, die ebenso wie das beim Umkristallisieren aus Pentan erhaltene farblose Pulver im abgeschmolzenen Rohrchen bei 138 °C (unkorr.) schmelzen. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Cyclohexan zeigt eine relative Masse von 358 an, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (361.46) für monomeres $Be(S_2CN^iPr_2)_2$.

4.4.2.2.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung

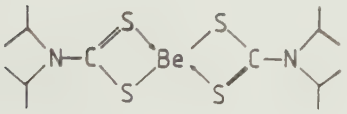
Im ^1H-NMR-Spektrum findet sich ein Dublett für die Methylgruppen bei δ = 1.35 ppm. Es ist um 0.25 ppm im Vergleich mit dem entsprechenden Signal für $(^iPr_2N)_2Be$ zu tieferem Feld verschoben. Das Septett für das sec. H-Atom liegt um 1.66 ppm tieffeldverschoben bei = 4.59 ppm; die Kopplungskonstante $^3J(H/H)$ beträgt 6.62 Hz.

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum werden 3 Signale gefunden: bei δ = 19.25 ppm liegt das Signal der Methyl-Gruppen, ein relativ breites Signal bei δ = 53.18 ppm ist dem sec. Kohlenstoff der Isopropylgruppe zuzuordnen und bei δ = 200.00 ppm findet sich das Signal für den Carbaminat-Kohlenstoff. Im Vergleich mit $(^iPr_2N)_2Be$ sind die ^{13}C-Kerne der Methyl-Gruppen besser (Δ =-6.85 ppm), die der CH-Gruppen schlechter (Δ = 5.85 ppm) abgeschirmt. Eine Tieffeldverschiebung von 7.95 ppm relativ

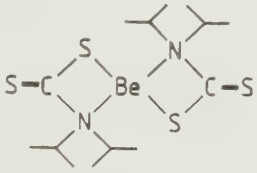
zu CS_2 erfährt der Carbaminat-Kohlenstoff.

Im ^{9}Be-NMR-Spektrum ist nur 1 Signal bei δ = 1.55 mit einer Halbhöhenbreite h(1/2) = 7 Hz sichtbar.

Diese, im Vergleich mit $(^i Pr_2N)_2Be$ beachtliche Hochfeldverschiebung von 11.15 ppm ist nur dadurch zu erklären, daß das Beryllium im $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ tetrakoordiniert ist. Für das monomere $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ sind die beiden Strukturen



A



B

denkbar. Die NMR-Spektren belegen jedoch, daß Struktur A vorliegen muß, und dem Produkt nicht etwa die Struktur B zukommt. Denn im Falle des Vorliegens der Struktur B mußte die Halbhöhenbreite des ^{9}Be-NMR-Signals großer sein, da die Tetraedersymmetrie gestört ist. Vor allem aber mußten die Signale der Isopropyl-Gruppen in zwei Satze aufgespalten werden, da sie im Gegensatz zur Struktur A nicht mehr chemisch äquivalent sind.

4.4.2.2.2.3 Massenspektroskopische Untersuchung

Sowohl im 15 eV wie im 70 eV Massenspektrum tritt der M^+-Peak bei m/z = 361 als Basispeak auf. Die gemessenen Isotopenmuster stimmen sehr gut mit den berechneten überein.

Nachfolgend sind die Intensitäten für den M^+-Peak, bezogen auf I_{max} = 100 gegenübergestellt.

Molekülpeak: M^+ = m/z = 361

Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
361	100	100
362	20.03	19.53
363	19.45	19.02
364	3.49	3.7
365	1.50	1.8
366	0.23	---

Tabelle 7: Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenmuster im 70 eV Massenspektrum von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ für den M^+.Peak

Nachfolgend ist ein Vorschlag für die Fragmentierung von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ im 70 eV Massenspektrum angegeben.

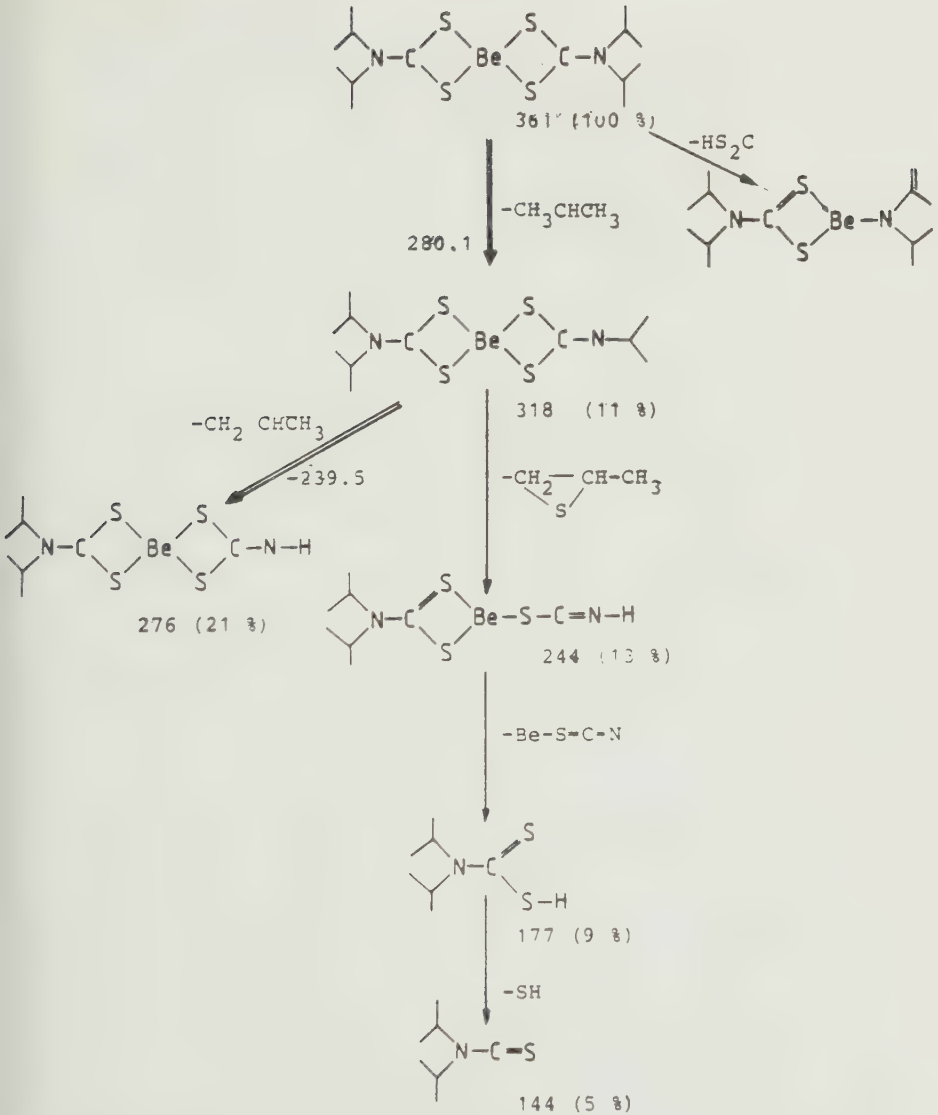


Abb. 17: Vorschlag für die Fragmentierung von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ im 70 eV Massenspektrum

Auffallend am massenspektrometrischen Abbau von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ ist, daß aus dem Molekül-Ion kein CS_2-Molekül eliminiert wird, sondern daß bevorzugt ein Isopropyl-Radikal, $C_3H_7^{\cdot}$ abgespalten wird. Die zentrale BeS_4-Einheit des Moleküls bleibt dabei erhalten und wird auch über einen weiten Weg des Abbaues nicht angegriffen. Daraus kann geschlossen werden, daß diese BeS_4-Einheit sehr gut stabilisiert ist.

Neben der Abspaltung eines Isopropyl-Radikales im 1. Fragmentierungsschritt erfolgt auch eine Eliminierung eines $HCS_2^{\cdot}$-Radikales, jedoch nur mit einer Intensität von weniger als einem Prozent der Intensität des Basis-Peaks. Der Hauptweg der Fragmentierung geht mit dem Abbau der Dithiocarbaminato-Gruppe weiter, wie sie in der vorhergehenden Abbildung dargestellt ist.

4.4.2.2.2.4 IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ ist weitgehend uncharakteristisch. Lediglich im Bereich zwischen 2845 und 3000 cm^{-1} lassen sich die aliphatischen CH-Schwingungen eindeutig zuordnen. Bei 673 cm^{-1} tritt eine sehr starke Bande auf, die möglicherweise der BeS-Schwingung zugeordnet werden kann. Bei 1500 cm^{-1} liegt eine weitere starke Bande, die vermutlich der CN-Schwingung entspricht, die auch beim $Al(S_2CNMe_2)_3$ bei 1515 cm^{-1} [27] gefunden wird.

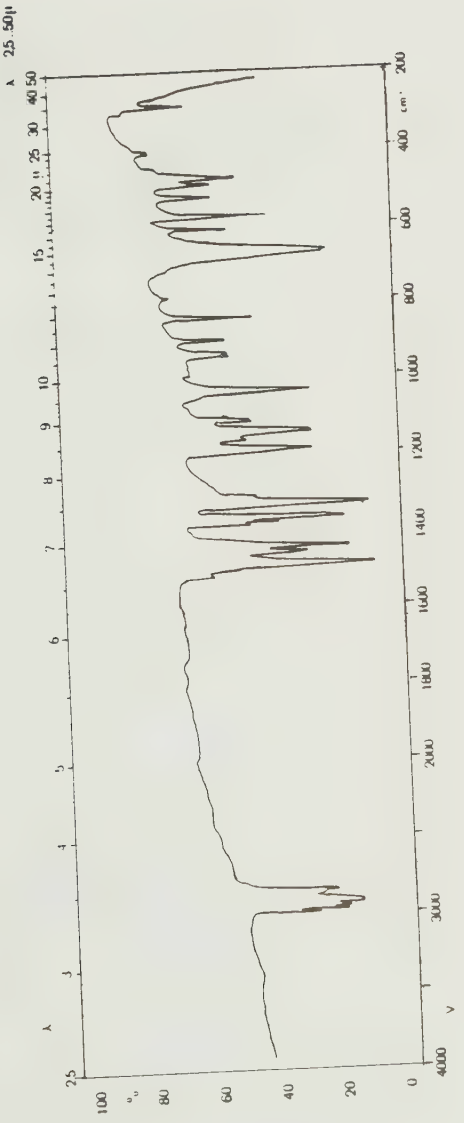


Abb. 18: IR-Spektrum von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.2.2.2.5 Röntgenstrukturbestimmung von Bis(diisopropyldithiocarbaminato)beryllium

Kryoskopische Molmassebestimmung und spektroskopische Daten legen für $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ ein monomeres Molekül nahe, wobei das Beryllium von 4 Schwefel-Atomen tetrakoordiniert sein sollte.

Diese Annahme wird durch die Röntgenstrukturbestimmung bestätigt. Das zentrale Beryllium-Atom wird von 4 Schwefel-Atomen mit einem mittleren Bindungsabstand von 209.8 pm umgeben, der damit um 30 pm kürzer ist, als im $Al(S_2CNMe_2)_3$ [27]. Die beiden Bindungsabstände S(1)-C(1) und S(2)-C(1) sind innerhalb der Standardabweichung mit 173 pm gleich lang, d.h. die beiden S-Atome sind entartet und der Dithiocarbaminat-Ligand ist bidentat. Der 132.5 pm langen C(1)-N(1)-Bindung muß man einen starken Doppelbindungsanteil zuordnen, da sie zwischen der CN-Einfach (147 pm) und der Doppelbindung (122 pm) liegt. Bemerkenswert ist, daß der C(1)-N(1)-Bindungsabstand mit dem im $Al(S_2CNMe_2)_3$ gefundenen identisch ist. Bei den CC- und CH-Bindungsabständen der Isopropylgruppen treten keine Besonderheiten auf.

Nachfolgend ist der ORTEP-Plot, die Darstellung des Kalottenmodelles sowie einige ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel und die Anordnung der 4 Moleköle in der Elementarzelle angegeben.

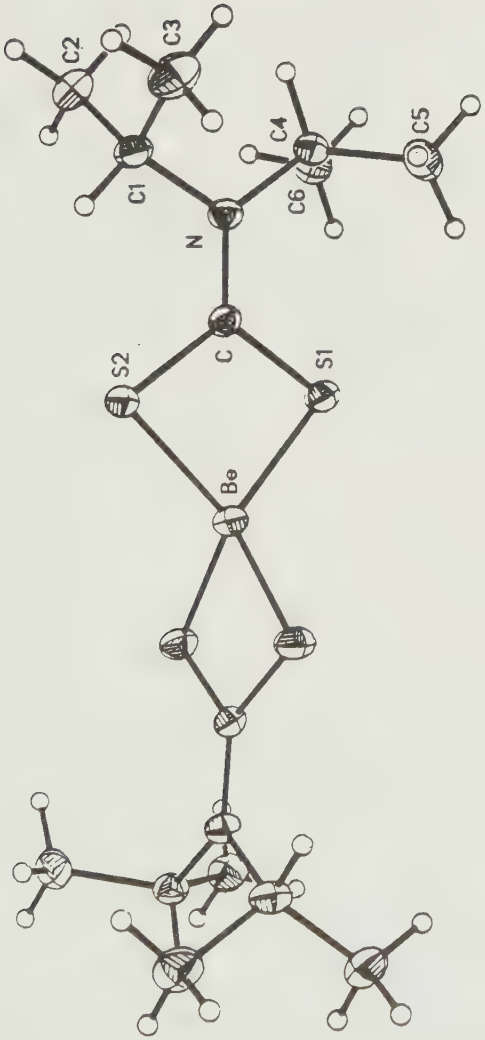


Abb. 19: ORTEP-Plot der Röntgenstrukturbestimmung von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$; die symmetrisch gelegenen Atome der 2. Dithiocarbaminato-Gruppe sind analog gezeichnet.

Bindungsabstände (in pm) und

Bindungswinkel (in Grad)

Be-S(1)	208.9 (.2)	Be-S(1)A	208.9 (.2)
Be-S(2)	210.7 (.2)	Be-S(2)A	210.7 (.2)
S(1)-C	173.3 (.2)		
S(2)-C	173.2 (.2)		
C-N	132.5 (.3)		
N-C(1)	149.7 (.3)		
N-C(4)	149.8 (.2)		
∢ S(1)-Be-S(2)	86.3 (.0)		
∢ Be-S(1)-C	81.1 (.1)		
∢ Be-S(2)-C	80.6 (.1)		
∢ S(1)-C-S(2)	111.8 (.1		
∢ S(1)-C-N	124.6 (.1)		
∢ S(2)-C-N	123.6 (.2)		
∢ C-N-C(1)	120.3 (.1)		
∢ C-N-C(4)	123.9 (.2)		

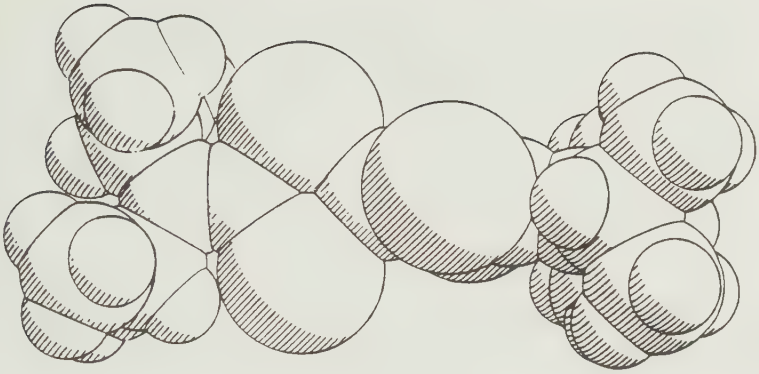


Abb. 20: Darstellung des Kalottenmodelles von $Be(S_2CN^iPr_2)_2$

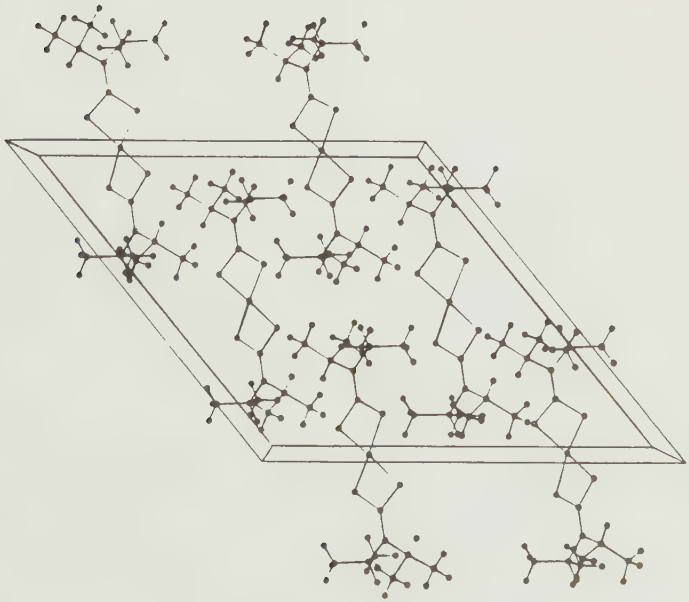
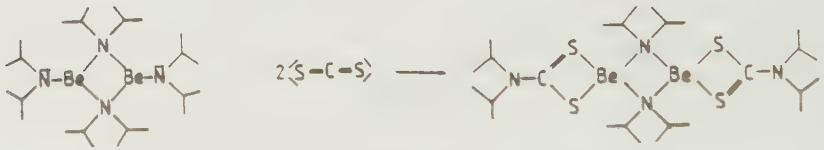


Abb. 21: Darstellung der 4 Moleküle $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ in der Elementarzelle

4.4.2.3 Umsetzung von dimerem Bis(diisopropylamino)-beryllium mit Schwefelkohlenstoff

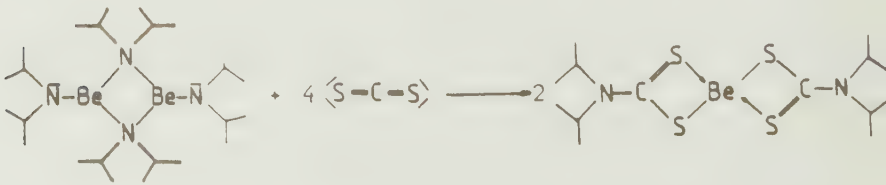
4.4.2.3.1 Allgemeines

Das dimere Bis(diisopropylamino)beryllium besitzt im Gegensatz zum Monomeren 2 Reaktionsmöglichkeiten zur Insertion von Schwefelkohlenstoff. Erwartet werden darf, daß die Einschiebung in die terminale BeN-Bindung bevorzugt ablaufen und die Reaktion eventuell auf dieser Stufe nach



stehen bleiben sollte.

Da die brückenständigen Amino-Gruppen über kein freies Elektronenpaar am Stickstoff verfügen, sollten sie wesentlich weniger reaktiv sein, und nur dann der Insertion unterliegen, wenn die koordinative BeN-Bindung gespalten wird, und nach

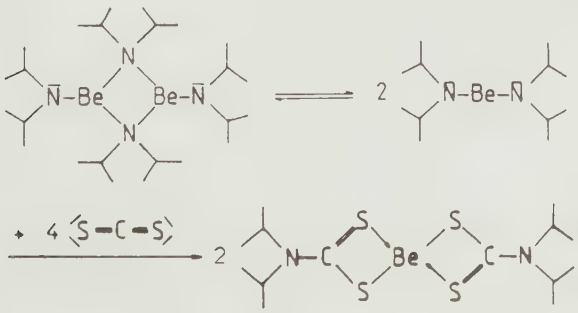


4 Moleküle CS_2 unter Ausbildung von 2 Molekülen $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ reagieren.

4.4.2.3.2 Versuch der Insertion von Schwefelkohlenstoff

In CH_2Cl_2 gelöstes dimeres $(^iPr_2N)_2Be$ reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h nicht mit CS_2. Die Reaktivität ist also im Vergleich zum Monomeren drastisch erniedrigt. Auch in Benzol erhält man das gleiche Ergebnis, selbst wenn in beiden Lösungsmitteln für 2 h unter Rückfluß erhitzt wird.

Bei länger andauernder Umsetzung in siedendem Benzol erfolgt jedoch Reaktion, wobei ausschließlich $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ entsteht. Wenn CS_2 und $[(^iPr_2N)_2Be]_2$ im Molverhältnis 2 : 1 eingesetzt werden, kann man in der Lösung noch monomeres und dimeres $(^iPr_2N)_2Be$ nachweisen. Dies belegt, daß der Insertion die Dissoziation von $[(^iPr_2N)_2Be]_2$ vorausgelagert ist, und nur das Monomere nach



mit CS_2 abreagiert.

4.4.2.4 Insertion von Schwefelkohlenstoff in monomeres Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)beryllium und in monomeres Bis(^{t}butyltrimethylsilylamino)beryllium

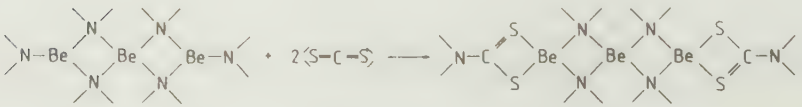
Nachdem beim monomeren Bis(diisopropylamino)beryllium die Insertion von CS_2 problemlos gelang, wurde versucht, CS_2 auch in sterisch stärker belastete BeN-Bindungen von monomeren Aminoberyllium-Verbindungen einzuschieben.

Die Einschiebung gelang jedoch weder mit $(TMP)_2Be$ noch mit $(Me_3Si^tBuN)_2Be$, sei es in siedendem CH_2Cl_2 oder in siedendem Toluol. Da die elektronischen Verhältnisse in diesen Verbindungen zum $(^iPr_2N)_2Be$ sehr ähnlich sind, können nur sterische Effekte für das Ausbleiben der Reaktion verantwortlich sein.

4.4.2.5 Umsetzungen von trimerem Bis(dimethylamino)-beryllium mit Schwefelkohlenstoff

4.4.2.5.1 Allgemeines

Um den Einfluß des sterischen Anspruchs der Amino-Gruppe auf die Insertion von CS_2 in Bis(amino)beryllium-Verbindungen aufzuklären, wurde CS_2 mit trimerem Bis(dimethylamino)beryllium umgesetzt. Dieses Berylliumamid besteht aus einer kettenförmigen Anordnung mit zwei 3-fach und einem 4-fach koordiniertem Beryllium. Zu erwarten ist, daß sich CS_2 in die terminale BeN-Bindung nach

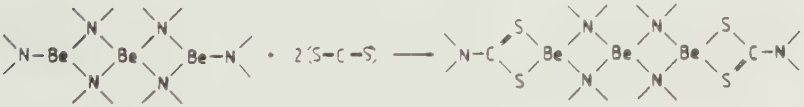


einschiebt.

Davon ausgehend könnte ein Abbau bis zum $Be(S_2NMe_2)_2$ einsetzen, vorausgesetzt, die koordinativen BeN-Bindungen lösen sich.

4.4.2.5.2 Umsetzung in Methylenchlorid

$[Be(NMe_2)_2]_3$, in Methylenchlorid gelöst, reagiert mit CS_2 bereits bei Raumtemperatur. Das bei 100 °C im Ölvakuum sublimierende Produkt hat die Zusammensetzung $Be(NMe_2)_2$ 3 x 2 CS_2. Wie nachstehend gezeigt wird, erfolgt die Reaktion im Sinne von



d.h., alle Beryllium-Atome der trimeren Einheit sind nun tetrakoordiniert. Die Verbindung löst sich in Cyclohexan, die in diesem Medium bestimmte Molmasse hat den Wert 442. Dies stimmt mit dem berechneten Wert von M = 443.82 für $Me_2NCS_2Be(NMe_2)_2Be(NMe_2)_2BeS_2CNMe_2$ exzellent überein.

Das ^{9}Be-NMR-Spektrum weist zwei scharfe Signale bei δ = 1.59 ppm und δ = 2.40 ppm mit Halbhöhenbreiten von 15, bzw. 10 Hz im Intensitätsverhältnis von 1:2 auf, die für 4-fach koordiniertes Beryllium charakteristisch sind. Da beide Beryl-

liumkerne auf Grund der 4-fach Koordination ähnliches Relaxationsverhalten zeigen, geben die Intergrationsverhältnisse auch die Atomverhältnisse wieder. Die beiden 3-fach koordinierten Be-Atome erfahren durch die Addition von CS_2 und den Übergang zur BeN_2S_2-Struktureinheit eine Hochfeldverschiebung von 5.70 ppm.

Nachfolgend sind die relevanten NMR-Daten angegeben:

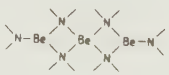
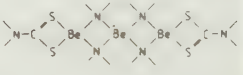
			
$\delta\,^1H$	2.30 (a) 2.91 (b)		2.53 (c) 3.39 (d)
$\delta\,^{13}C$	42.24 (a) 43.08 (b)	192.05	41.90 (c) 44.41 (d) 204.80 (e)
$\delta\,^9Be$	0.52 (10 Hz) 8.1 (70 Hz)		1.59 (15 Hz) 2.40 (10 Hz)

Tabelle 8: NMR-Daten zur Umsetzung von $[Be(NMe_2)_2]_3$ *mit* CS_2

4.4.2.5.3 Umsetzung bei höherer Temperatur und in anderen Lösungsmitteln

Da die zentrale BeN_4-Einheit des trimeren Bis(dimethylamino)-berylliums durch 2 h Rückflußkochen in CH_2Cl_2 nicht durch das CS_2 angegriffen wird, wurde 20 h unter Rückfluß gehalten. Dies führt aber über die Insertion in die terminalen BeN-Bindungen von $[Be(NMe_2)_2]_3$ nicht hinaus.

Auch die Umsetzung von $[Be(NMe_2)_2]_3$ mit einem großen Überschuß an CS_2 in siedendem Toluol sowie mit Schwefelkohlenstoff selbst als Lösungsmittel führen zum gleichen Ergebnis.

4.4.2.6 Zusammenfassung

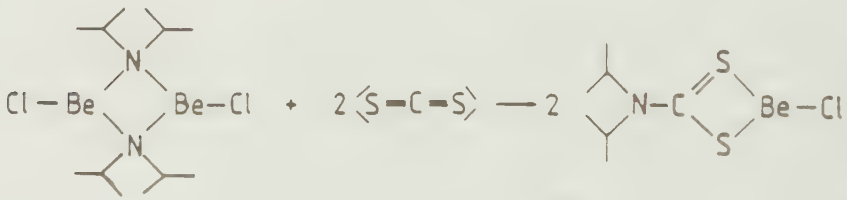
Schwefelkohlenstoff insertiert glatt in monomeres Bis(diisopropylamino)beryllium, sowie in die terminalen BeN-Bindungen von dimerem Bis(diisopropylamino)beryllium und trimeren Bis(dimethylamino)beryllium. In die sterisch wesentlich besser abgeschirmten BeN-Bindungen bei $(TMP)_2Be$, bzw. $(Me_6Si_2N)_2Be$ erfolgt keine Insertion mehr. Das gleiche gilt auch für alle brückenständigen BeN-Bindungen.

Daraus kann geschlossen werden, daß in allen Fällen der sterische Faktor entscheidend ist, ob die Insertion in die BeN-Bindung erfolgt oder nicht.

4.4.2.7 Umsetzung von dimerem Diisopropylaminoberyl-
liumchlorid mit Schwefelkohlenstoff

4.4.2.7.1 Allgemeines

Für das dimere Diisopropylaminoberylliumchlorid $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ ist sowohl die Verbrückung über den Stickstoff wie über das Chlor-Atom denkbar. Die NMR-Daten (siehe S. 30) legen jedoch eine symmetrische Verbrückung über den Stickstoff nahe.
Auf Grund der Ergebnisse bei der Insertion von Schwefelkohlenstoff bei Bisaminoberyllium-Verbindungen ist eine Reaktion nur dann zu erwarten, wenn $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ vorher monomerisiert und sich nach



2 Moleküle Diisopropyldithiocarbaminatoberylliumchlorid bilden.

Sollte die Verbrückung jedoch über die Cl-Atome erfolgen, so wären terminale BeN-Bindungen vorhanden, in die CS_2 nach

unter Bildung von Bis(diisopropyldithiocarbaminatoberyllium-chlorid) insertieren sollte.

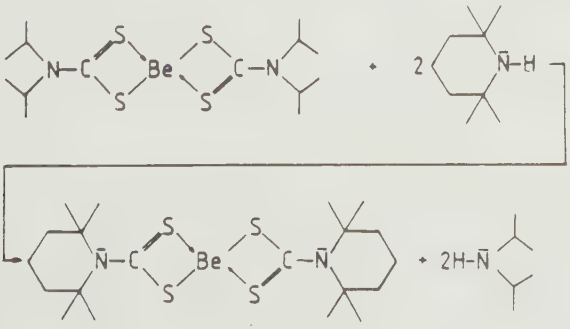
4.4.2.7.2 Durchführung

Dimeres Diisopropylaminoberylliumchlorid wurde sowohl in Methylenchlorid als auch in Toluol jeweils 24 h unter Rückfluß mit einem Überschuß an CS_2 umgesetzt. Die Reaktionskontrolle mittels ^{9}Be- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie ergab jedoch, daß keine Umsetzung erfolgt.

Das Ausbleiben der Insertion von CS_2 kann als chemisches Argument für die Verbrückung von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ über den Stickstoff gewertet werden.

4.4.2.8 Versuch der Umaminierung von Bis(diisopropyldithiocarbaminato)beryllium mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin

Da CS_2 nicht mit der BeN-Bindung von $(TMP)_2Be$ reagiert, wurde versucht, $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ einer Umaminierung mit TMPH zu unterwerfen. Erwartet wurde, daß eine Reaktion im Sinne von



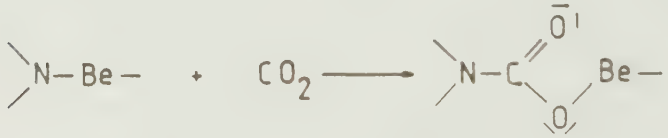
abläuft. $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ setzte sich aber mit 2 Äquivalenten TMPH in siedendem Toluol nicht um.

4.4.3 Insertion mit Kohlendioxid

4.4.3.1 Allgemeines

Da sich Schwefelkohlenstoff in die endständige BeN-Bindung von $[Be(NMe_2)_2]_3$ und in monomeres $(^iPr_2N)_2Be$ glatt einschiebt, nicht jedoch in die terminale BeN-Bindung von dimerem $(^iPr_2N)_2Be$ sowie in monomeres $(TMP)_2Be$, wurden zur Abklärung des sterischen Faktors der angreifenden Lewis-Säure die analogen Umsetzungen mit Kohlendioxid durchgeführt.

Auf Grund des wesentlich geringeren kovalenten Radius des Sauerstoffes mit 66 pm gegenüber dem Schwefel mit 104 pm [30] sollte das CO_2 leichter zu sterisch abgeschirmten Stickstoff der Berylliumamide vordringen können und sich unter Bildung eines Carbaminates in die BeN-Bindung nach



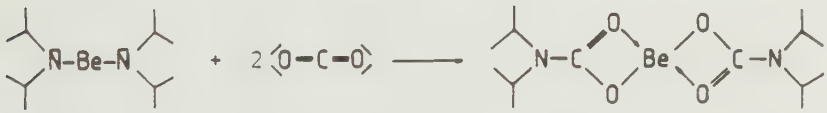
einschieben.

4.4.3.2 Umsetzung von Bis(diisopropylamino)beryllium mit Kohlendioxid

Zunächst wurde die Umsetzung von monomerem $Be(N^iPr_2)_2$ mit CO_2 untersucht, da hier in Analogie zur Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff ein glatter Reaktionsverlauf zu erwarten war.

4.4.3.2.1 Darstellung von Bis(diisopropylcarbaminato)beryllium

In eine Lösung von frisch hergestelltem, monomerem $Be(N^iPr_2)_2$ in CH_2Cl_2 wurde trockenes CO_2 unter Rühren eingeleitet. Das CO_2 wird unter leichter Trübung der Lösung rasch aufgenommen. Aus der Lösung läßt sich das nach



quantitativ gebildete $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ isolieren und aus Pentan umkristalliseren.

4.4.3.2.2 Physikalische Daten

$Be(O_2CN^iPr_2)_2$ ist ein farbloser Feststoff, der bei 130 - 136 °C schmilzt und sich in polaren Lösungsmitteln wie $CDCl_3$ sehr gut, in unpolaren wie Pentan weniger gut löst. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergab eine relative Masse von 293 (ber. 297.40), so daß die Verbindung in Lösung monomer vorliegt.

4.4.3.2.3 NMR-Spektren

Am auffälligsten ändert sich das ^{9}Be-NMR-Spektrum von $(^iPr_2N)_2Be$ bei der Umsetzung mit CO_2, denn es erfolgt eine Verschiebung um 13.5 ppm zu höherem Feld. Das ^{9}Be-NMR-Signal von $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ liegt bei δ = -0.89 ppm, die Halbhöhenbreite berägt nur 1.0 Hz, d.h. es erfolgt eine Aufscharfung des Signals um 287 Hz

im Vergleich zur Ausgangsverbindung $(^{i}Pr_2N)_2Be$. Dieser extreme Effekt ist auf den Übergang von der 2-fachen Stickstoff-Koordination auf die 4-fach Koordination des Berylliums zurückzuführen, die nicht nur zu einer wesentlich besseren elektronischen Absättigung des Berylliums führt, sondern auch zu einer hochsymmetrischen Ladungsverteilung am Beryllium, verbunden mit einer Erniedrigung des Feldgradiententensors des Kernquadrupolmomentes und damit zur Verlängerung der transversalen Relaxationszeit T_2, was die Aufschärfung des Resonanzsignales bewirkt.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur 2 Signale, so daß die 4 Isopropyl-Gruppen magnetisch äquivalent sein müssen. Das Dublett für die CH_3-Gruppen erscheint bei δ = 1.12 ppm, das Septett für die CH-Gruppen bei δ = 3.86 ppm, die Kopplungskonstante $^{3}J(H/H)$ beträgt 6.05 Hz. Die Signale weisen damit einen deutlichen Tieffeldshift gegenüber $Be(N^{i}Pr_2)_2$ auf. Im Vergleich zu $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ sind die CH_3-Gruppen etwas tieffeld-, die CH-Gruppen etwas hochfeldverschoben.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß 3 Signale vorhanden. Das Signal für die CH_3-Gruppen liegt bei δ = 21.06 ppm, das für die CH-Gruppen bei δ = 45.54 ppm und der Carbaminat-Kohlenstoff bei δ = 160.58 ppm. Die -Werte weisen damit im Vergleich zu $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ die gleiche Tendenz auf.

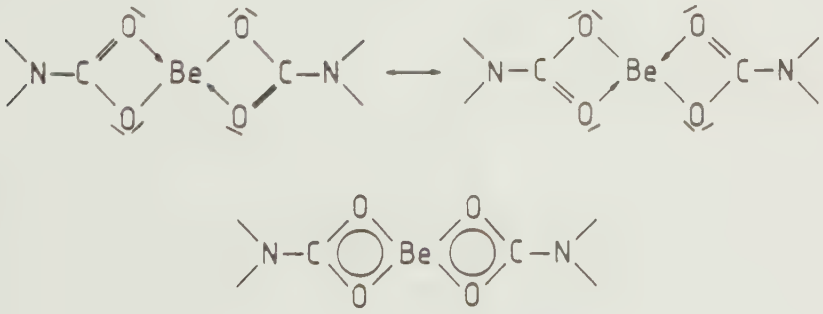
Da die beiden Diisopropylcarbaminato-Gruppen magnetisch äquivalent sind, muß das Molekül mindestens über eine dem Bis-

(diisopropyldithiocarbaminato)beryllium vergleichbare C_2-Symmetrie verfügen.

4.4.3.2.4. IR-spektroskopische Untersuchung

Aus dem IR-Spektrum lassen sich nur wenige Rückschlüsse auf die Struktur von $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ ziehen. Auffälligstes Merkmal ist, daß im Bereich von 1600 bis 1800 cm^{-1} keine Carbonylbande vorhanden ist. Dies läßt sich durch die Tetrakoordination des Berylliums durch die 4 Sauerstoffe der beiden Carbaminato-Gruppen, die auch das ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigt, erklären.

Die zentrale $BeO_4C_2N_2$-Einheit läßt sich mit den beiden mesomeren Grenzformeln



beschreiben. Der energetisch günstigste und damit wirkliche Zustand ist jedoch die symmetrische Ladungsverteilung mit 4 gleichwertigen Sauerstoffen ohne freie CO-Doppelbindung.

Zur weiteren Stabilisierung der Carbaminato-Gruppe kann der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar betragen, indem er zum Kohlenstoff eine (pp)π-Rückbindung eingeht, so daß sich eine CN-Doppelbindung ausbildet, wie es auch beim analogen $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ der Fall ist (siehe Röntgenstrukturbestimmung S. 97).

Für eine starke (pp)π-Rückbindung spricht auch die sehr starke Bande bei 1375 cm^{-1}, die der C=N-Schwingung zugeordnet werden kann.

Eine weitere sehr starke Bande ist bei 1220 cm^{-1} vorhanden und kann eventuell einer $-CO_2^-$-Gruppierung zugeordnet werden, und steht damit in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß keine Bande für eine C=O-Schwingung gefunden wird.

Zwischen 2825 und 3025 cm^{-1} liegen die aliphatischen CH-Schwingungen, die sich auf Grund ihrer charakteristischen Lage leicht zuordnen lassen. Die Banden für die δCH_3-Schwingungen sind im Bereich zwischen 1450 und 1550 cm^{-1} zu finden.

Die starke Bande bei 720 cm^{-1} kann möglicherweise der BeO-Schwingung zugeordnet werden.

Nachfolgend ist das IR-Spektrum von $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ abgebildet.

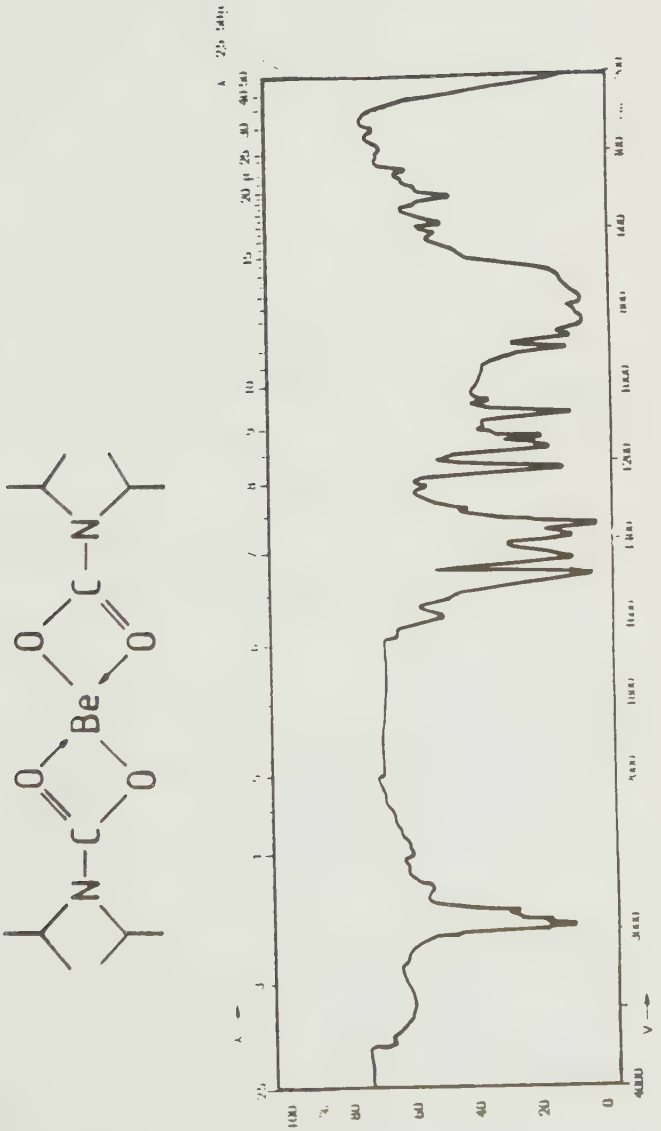
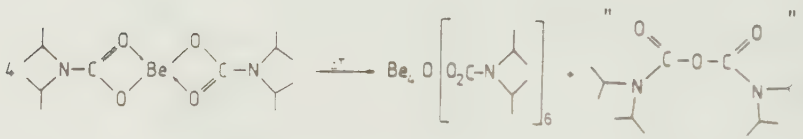


Abb. 22: IR-Spektrum von $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.3.3 Basisches Diisopropylcarbaminatoberyllium

Wird $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ beim Versuch der Sublimation im Vakuum auf 150 °C erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Diisopropylcarbaminsäureanhydrid in basisches Diisopropylcarbaminatoberyllium nach



über. Ein analoges Verhalten wird auch bei anderen Berylliumsalzen, etwa beim Berylliumnitrat ($Be(NO_3)_2$) oder dem Berylliumacetat ($Be(O_2CCH_3)_2$) beobachtet [31) 32)].

Die Charakterisierung des basischen Carbaminates $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ erfolgte über NMR- und IR-Spektroskopie, Analyse und insbesondere der Massenspektrometrie.

4.4.3.3.1 Physikalische Daten

$Be_4O(O_2CN^iPr_2)_2$ ist ein farbloser Feststoff, der bei 185 °C 3.4×10^{-3} Torr sublimiert und bei 245 - 246 °C (unkorr.) schmilzt. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergibt eine relative Masse von 908, die berechnete beträgt 917.22. Die massenspektrometrische Molmassenbestimmung ergibt

917 als relative Masse. $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ ist sowohl in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Benzol, als auch in polaren wie Chloroform und Methylenchlorid gut löslich.

4.4.3.3.2 NMR-Spektren

Das ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigt ein Resonanzsignal bei δ = -0.81 ppm mit einer Halbhöhenbreite von h(1/2) = 2.5 Hz. Die zwar geringe, doch deutlich vorhandene Tieffeldverschiebung von 0.08 ppm im Vergleich mit $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ läßt sich dadurch erklären, daß die Be-Atome an den Ecken eines Tetraeders sitzen und dadurch etwas entschirmt werden. Zudem ist auch nicht mehr die gleich hohe Symmetrie vorhanden, wie sie im $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ vorliegt, so daß es zu dem leichten Tieffeldshift und der Erhöhung der Halbhöhenbreite von 1.0 auf 2.5 Hz kommt.

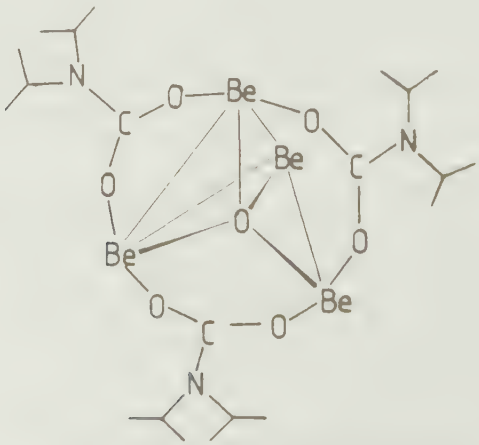
Wichtig ist, daß im ^{9}Be-NMR-Spektrum nur ein Signal auftritt, so daß alle 4 vorhandenen Beryllium-Kerne magnetisch äquivalent sind, was für die vom basischen Berylliumacetat her bekannte Tetraederstruktur spricht.

Ebenso wie nur ein einziges ^{9}Be-NMR-Signal vorhanden ist, findet man nur eine einzige $^iPr_2N$-Gruppe, d.h. im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Dublett bei δ = 1.28 ppm sowie ein Septett bei δ = 3.94 ppm, $^3J(H/H)$ = 6.05 Hz.

Analoges gilt für das ^{13}C-NMR-Spektrum mit Signalen bei δ = 21.29 ppm für die CH_3-Gruppen, bei δ = 45.77 ppm für

die CH-Gruppen und bei δ = 162.53 ppm für den Carbaminat-Kohlenstoff.

Da nach der Molmassebestimmung 6 Diisopropylcarbaminato-Gruppen im Molekül vorhanden sein müssen, diese aber nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung alle aquivalent sind, muß das basische Diisopropylcarbaminato-Beryllium analog den bereits bekannten basischen Berylliumsalzen ebenfalls Tetraedersymmetrie aufweisen. Die 4 Beryllium-Atome sitzen dabei jeweils an den Ecken des Tetraeders, während sich die 6 Carbaminato-Gruppen an den Kanten befinden und über die Sauerstoffe mit den Berylliumatomen verbunden sind. Im Schwerpunkt des Tetraeders befindet sich ein zentrales, 4-fach koordiniertes Sauerstoff-Atom. Die Struktur von $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ kann wie folgt beschrieben werden:



Zur besseren Übersicht sind nur die dem Betrachter zugewandten Carbaminat-Gruppen wiedergegeben.

4.4.3.3.3 IR-spektroskopische Untersuchung

Auch im IR-Spektrum von $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ ist naturgemäß keine Carbonylbande sichtbar. Etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben ist die sehr starke Bande für die $-CO_2^-$-Gruppierung bei 1240 cm^{-1} sichtbar. Die der BeO-Schwingung zurechenbare Bande bei 720 cm^{-1} ist in ihrer Lage unverändert.

Die einer C=N-Doppelbindung zurechenbare Bande ist um 10 Wellenzahlen von 1375 auf 1385 cm^{-1} gegenüber $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ in ihrer Lage verschoben.

In den Lagen der Banden für die CH-Schwingungen treten kaum Unterschiede zwischen $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ und $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ auf.

Die Banden des Spektrums sind etwas weniger scharf und aufgelöst, als im Spektrum für Bis(diisopropylcarbaminato)beryllium (vergleiche hierzu die Spektren auf Seite 112 und Seite 117).

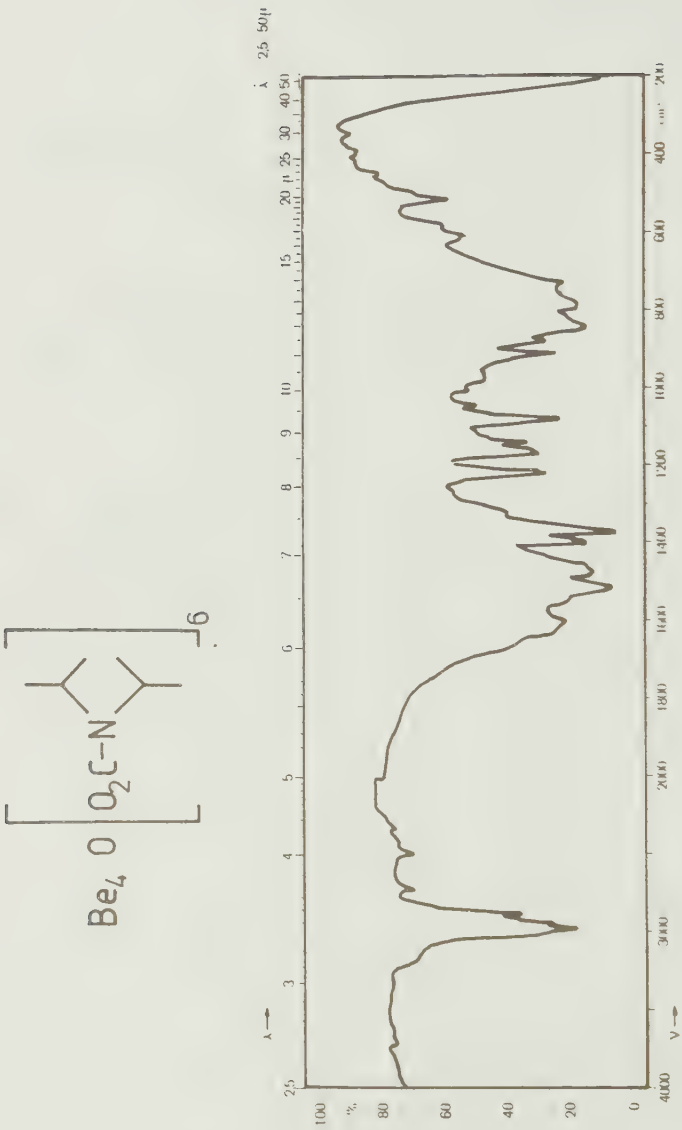


Abb. 23: IR-Spektrum von $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.3.3.4 Massenspektrometrische Untersuchung

Die endgültige Sicherung der Konstitution des basischen Diisopropylcarbaminatoberylliums erfolgte über das Massenspektrum. Zwar weist der Molekülpeak nur eine Intensität von 1 % auf, doch konnte der Abbau der Isopropylcarbaminato-Gruppen unterhalb m/z = 900 sehr gut verfolgt und verschiedene, intensive Bruchstücke durch Vergleich mit den berechneten Isotopenmustern in ihrer Konstitution gesichert werden.

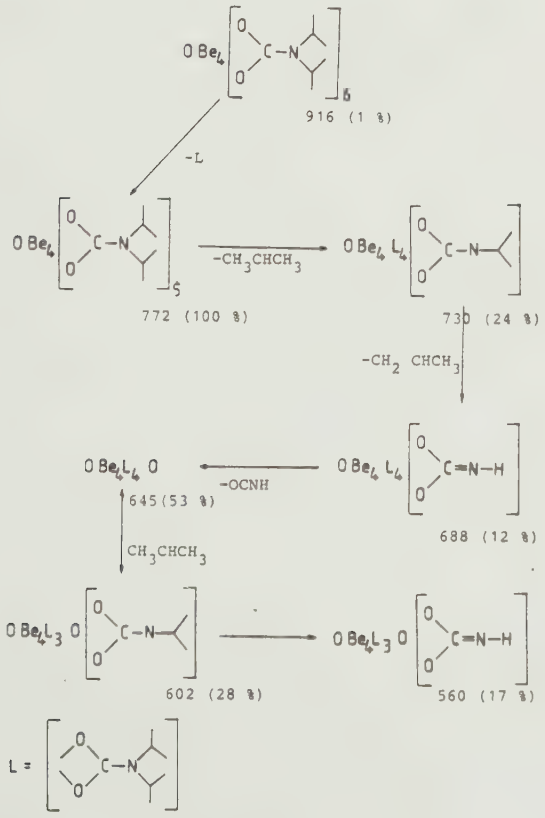


Abb. 24: Massenspektrometrischer Abbau von $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ bei 70 eV

Nachfolgend sind die wichtigsten Bruchstücke mit den gefundenen und den berechneten Isotopenmustern aufgeführt.

Massenpeak: M^+ = m/z = 916

Masse	Relative Intensität	
	berechnet	gefunden
916	100.00	100.0
917	50.97	50.0
918	15.38	14.5
919	3.39	3.0

$(M-L)^+$-Peak: m/z = 772

772	100.00	100.0
773	42.48	43.5
774	11.05	11.5
775	2.10	2.5
776	0.23	---

$[OBeL_4(O_2CN^1Pr_2)]^+$ = m/z = 730

730	100.00	100.0
731	39.03	38.6
732	9.66	9.0
733	1.75	2.0
734	0.19	---

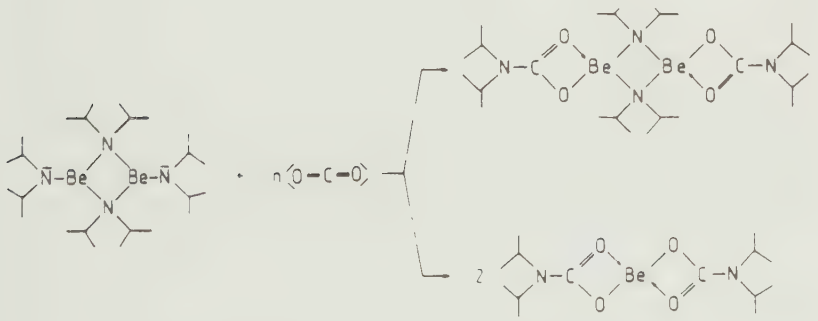
Tabelle 9: Vergleich der gefundenen und berechneten Isotopenmuster für die wichtigsten Fragmente beim massenspektrometrischen Abbau von $Be_4O(O_2CN^1Pr_2)_6$ bei 70 eV

Daneben konnten auch noch weiter Peaks des Massenspektrums über ihre Isotopenmuster charakterisiert werden

4.4.3.4 Umsetzung von dimerem Bis(diisopropylamino)-beryllium mit Kohlendioxid

4.4.3.4.1 Allgemeines

Nachdem dimeres $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ mit CS_2 nicht, CO_2 aber rascher als CS_2 mit monomeren $(^iPr_2N)_2Be$ reagiert, wurde erwartet, daß das dimere Berylliumamid CO_2 addiert, wobei auf Grund der Erfahrungen bei der Umsetzung von CS_2 mit $[Be(NMe_2)_2]_3$ eine Reaktion nur an den terminalen BeN-Bindungen erwartet wurde. Zum anderen kann dimeres $(^iPr_2N)_2Be$ auch mit 4 CO_2 unter Monomerisierung zu 2 Molekülen Bis(diisopropylcarbaminato)beryllium abreagieren. Die beiden Reaktionsmöglichkeiten können folgendermaßen dargestellt werden:



4.4.3.4.2 Umsetzung von $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ mit CO_2 in CH_2Cl_2

Kristallines $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ wurde in CH_2Cl_2 gelöst und bei RT 1 h lang trockenes CO_2 eingeleitet. Danach wurde eine weitere Stunde unter weiterem Durchleiten von CO_2 unter Rückfluß erhitzt. Das aus der Lösung isolierte Produkt wurde

aus wenig Pentan umkristallisiert, und erwies sich als $[Be(N^iPr_2)_2]_2 \cdot 2\ CO_2$.

4.4.3.4.3 Physikalische Daten

Die Verbindung, ein farbloses Pulver, schmilzt bei 156 - 157 °C. Seine kryoskopische Molmasse in Cyclohexan beträgt 501, und entspricht dimerem $BeN^iPr_2(O_2CN^iPr_2)$, (berechnet 506.88).

4.4.3.4.4 NMR-Spektren

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt 2 Dubletts bei δ = 1.41 ppm, $^3J(H/H)$ = 6.35 Hz und δ = 1.61 ppm, $^3J(H/H)$ = 6.59 Hz, sowie 2 Septetts bei δ = 3.26 ($^3J(H/H)$ = 6.35 Hz) und bei δ = 4.32 ppm ($^3J(H/H)$ = 6.59 Hz). Dies bedeutet für beide Signalgruppen einen deutlichen Tieffeldshift im Vergleich mit $[Be(N^iPr_2)_2]_2$, der auf den elektronenziehenden Einfluß der 4 Sauerstoffatome der Carbaminato-Gruppe zurückzuführen ist, da die Carbonylfunktion aufgehoben wird, und dieser Sauerstoff eine (pp)π-Rückbindung mit dem Beryllium eingeht.

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum liegen die Signale für die Methyl-Gruppen bei δ = 20.97 und 23.34 ppm, die der CH-Gruppen bei δ = 45.48 und 45.69 ppm. Der Carbaminat-Kohlenstoff führt zu einem Signal bei δ = 162.83 ppm.

Das ^{9}Be-NMR-Signal tritt bei δ = -0.70 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 1.8 Hz auf, (Δ = 10.05 ppm, $\Delta h(1/2)$ 106 Hz

relativ zu $[Be(N^iPr_2)_2]_2$) auf. Die NMR-Daten stehen in bester Übereinstimmung mit dem unter Reaktion a) auf S. 120 gezeigten Strukturvorschlag.

4.4.3.4.5 IR-Spektroskopische Untersuchung

Auch beim dimeren Diisopropylamino(diisopropylcarbaminato)-beryllium ist im IR-Spektrum keine Bande für eine CO-Doppelbindung sichtbar, was in Übereinstimmung mit dem ^{9}Be-NMR-Spektrum steht, das zeigt, daß die Carbonyl-Funktion aufgehoben ist. Die starke Bande bei 1490 cm^{-1} kann der CN-Schwingung mit einem sehr starken Doppelbindungsanteil zugeordnet werden. Die bei 675 cm^{-1} vorhandene sehr starke Bande könnte der BeO-Schwingung entsprechen.

Zwischen 2900 und 3020 cm^{-1} können die Banden den aliphatischen CH-Schwingungen zugeordnet werden. Im "Fingerprintbereich" ist eine Vielzahl von scharfen Banden vorhanden, die den Gerüstschwingungen entsprechen und nicht im Einzelnen zugeordnet werden können. Siehe hierzu die nachfolgende Abbildung auf S. 123.

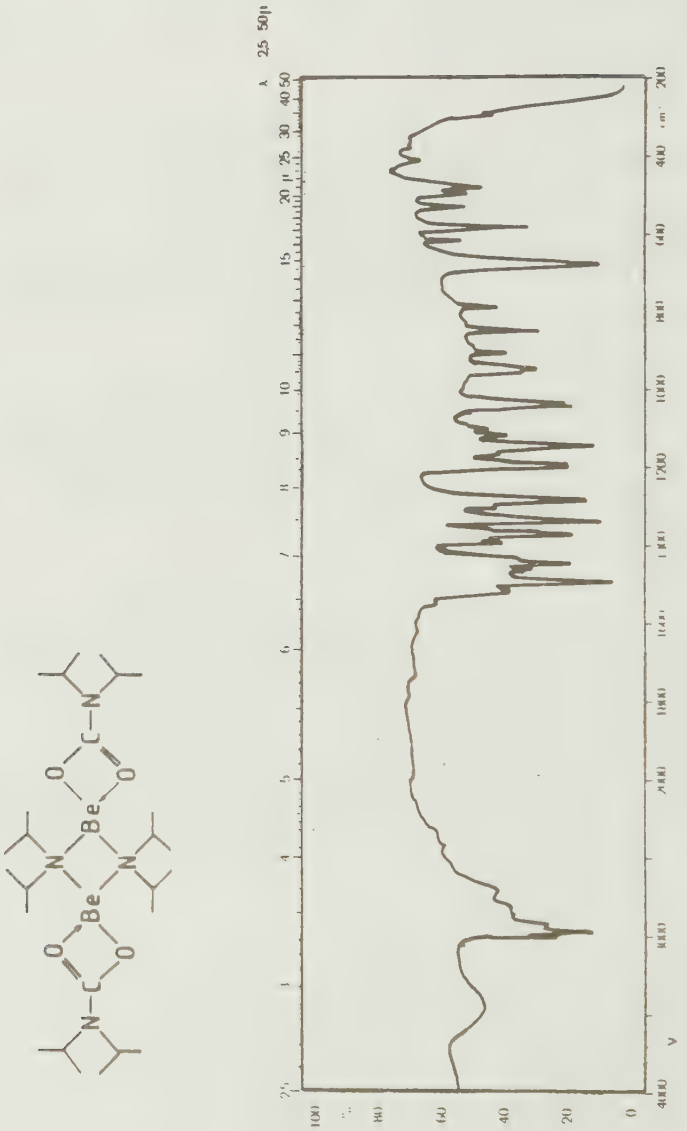
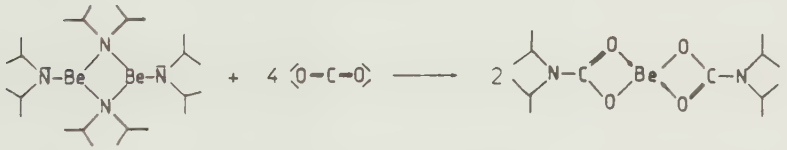


Abb. 25: IR-Spektrum von $^{i}Pr_2NCO_2Be(^{i}Pr_4N_2)BeO_2CN^{i}Pr_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.3.4.6 Umsetzung von $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ mit Kohlendioxid in Toluol

Wird die Umsetzung von CO_2 mit $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ in siedendem Toluol vorgenommen, dann führt die Reaktion innerhalb 1 h über die Stufe $[Be(N^iPr_2)(O_2CN^iPr_2)]_2$ hinaus und nach



zu monomerem $Be(O_2CN^iPr_2)_2$.

Bei dieser Umsetzung dürfte dem Angriff des CO_2 die Monomerisierung des dimeren Bis(diisopropylamino)berylliums vorausgehen, so daß der eigentliche Angriff erst am Monomeren erfolgt.

4.4.3.4.6.1 Charakterisierung

Die Charakterisierung von $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Die ^1H-, ^{13}C- und ^9Be-NMR-Spektren waren identisch mit den Spektren des aus monomeren $Be(N^iPr_2)_2$ erhaltenen Produkts. Auch bei Zugabe von diesem Produkt zu einer Lösung des aus dimeren $Be(N^iPr_2)_2$ erhaltenen Produkts trat in den NMR-Spektren keine Änderung ein.

4.4.3.5 Umsetzung von Bis(2.2.6.6-teramethylpiperidino)-beryllium mit Kohlendioxid

Das CS_2 nicht mit monomerem $(TMP)_2Be$ reagiert, sollte geprüft werden, ob sich das sterisch weniger anspruchsvolle CO_2 unter Carbaminat-Bildung nach

umsetzt. Tatsächlich nimmt $(TMP)_2Be$, in CH_2Cl_2 gelöst, CO_2 auf und es entsteht $Be(O_2CTMP)_2$, das aus Pentan umkristallisiert werden kann.

4.4.3.5.1 Physikalische Daten

$Be(O_2TMP)_2$ schmilzt bei 189 - 190 °C. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan ergibt eine relative Masse von 376 (ber. 377.53) und zeigt, daß $Be(O_2CTMP)_2$ in Lösung monomer vorliegt. In polaren Lösungsmitteln ist das Carbaminat sehr gut, in unpolaren weniger gut löslich. Die Umkristallisation gelang aus Pentan mit Kristallisation bei -20 °C, wobei es immer als feines Pulver anfällt.

4.4.3.5.2 NMR-Spektren

Im ^1H-NMR-Spektrum erscheint das Signal für die 8 Methylgruppen der beiden TMP-Reste bei δ = 1.11 ppm und ein Multiplett für die CH_2-Gruppen bei δ = 1.31 ppm. Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-

treten die Signale für die Kohlenstoffe der TMP-Reste in den erwarteten Lagen bei δ = 18.28 (t), 31.45 (q), 38.50 (t) und 49.79 (s) ppm auf. Der Carbaminat-Kohlenstoff findet sich bei δ = 161.41 ppm.

Im ^{9}Be-NMR-Spektrum entspricht das Signal bei δ = -0.93 ppm einem tetrakoordinierten Beryllium, die auch durch die geringe Halbhöhenbreite von 7 Hz angezeigt wird. Die Aufnahme eines ^{14}N-NMR-Spektrums war nicht möglich.

4.4.3.5.3 IR-spektroskopische Untersuchung

Ebenso wie bei den Diisopropylcarbaminatoberyllium-Verbindungen ist auch bei $Be(O_2CTMP)_2$ keine Bande für eine CO-Doppelbindung sichtbar, so daß auch hier die Entartung der beiden Sauerstoffe vorliegt. Die starke Bande bei 1490 cm^{-1} entspricht der CN-Schwingung und zeigt durch ihre Lage einen starken Doppelbindungsanteil an.

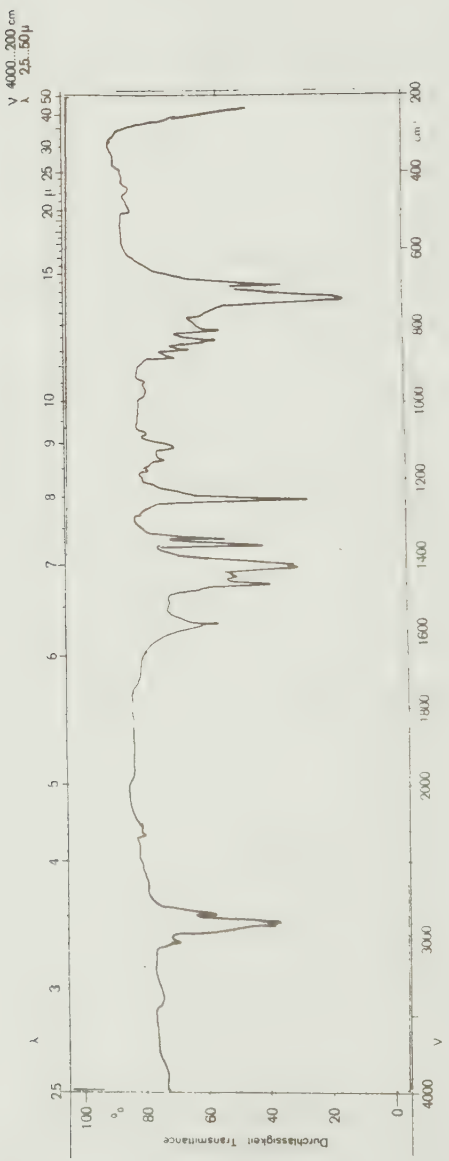


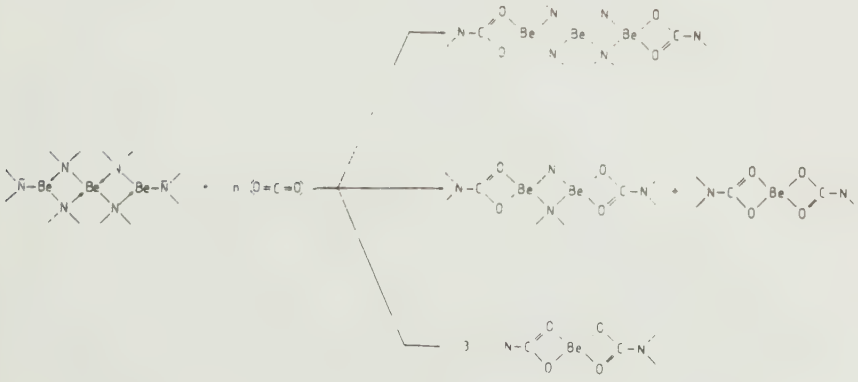
Abbildung 26: IR-Spektrum von $Be(O_2TMP)_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.3.6 Umsetzung von trimerem Bis(dimethylamino)-beryllium mit Kohlendioxid

4.3.6.1 Allgemeines

Mit trimerem $[Be(NMe_2)_2]_3$ reagiert CS_2 nur unter Insertion in die beiden terminalen BeN-Bindungen, wodurch auch die beiden äußeren Beryllium-Atome 4-fach Koordination erhalten. In die endocyclischen BeN-Bindungen wird selbst bei 110 °C keine Insertion von CS_2 erreicht.

Die vorstehend nachgewiesene höhere Reaktivität von CO_2 bei der Insertion in BeN-Bindungen könnte bei $[Be(NMe_2)_2]_3$ über die bei CS_2 bereits beobachtete Einschiebung in die terminale BeN-Bindung zum Abbau des Trimeren zum dimeren oder gar monomeren Berylliumcarbaminat nach



führen.

4.4.3.6.2 Versuchsdurchführung

Die Umsetzung von $[Be(NMe_2)_2]_3$ mit CO_2 wurde sowohl in CH_2Cl_2 bei RT und unter Rückflußkochen, als auch in siedendem Toluol durchgeführt. Den NMR-spektroskopischen Daten entsprechend wird trotz der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen in allen 3 Fällen das gleiche Produkt, nämlich $[Be(NMe_2)_2]_3$ 2 CO_2 gebildet, d.h., die Einschiebung von CO_2 findet nur an den terminalen BeN-Bindungen statt.

4.4.3.6.3 NMR-Spektren

Die Reaktionslösungen wurden ^1H- und ^9Be-NMR-spektroskopisch untersucht. In allen Fällen findet sich bei den Signalen für das Produkt kein Unterschied zu den später von den isolierten Produkten erhaltenen Spektren.

Der deutlichste Unterschied zeigt sich im ^9Be-NMR-Spektrum, in dem das breite Signal bei = 8.3 ppm für die 3-fach koordinierten Be-Atome der Ausgangsverbindung verschwindet, und dafür ein scharfes Signal bei δ = -0.79 ppm, Halbhöhenbreite h(1/2) = 8 Hz, erscheint, das den beiden 4-fach Stickstoff/Sauerstoff koordinierten Be-Kernen auf Grund der doppelten Intensität gegenüber dem 2. Signal zuzuordnen ist. Auch das Signal für das 4-fach stickstoffkoordinierte Be-Atom erfährt eine Hochfeldverschiebung von 1.35 ppm. Es liegt nun bei δ = -0.87 ppm (Halbhöhenbreite h(1/2) = 7 Hz). Die Intensitäten der Signale stehen in einem Verhältnis von 1.9 : 1.0.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erfährt das Singulett für die 4 endständigen Methyl-Gruppen einen geringen Tieffeldshift im Vergleich mit $[Be(NMe_2)_2]_3$, es liegt bei δ = 2.97 ppm. Auch die acht Ring-Me-Gruppen sind magnetisch äquivalent, da nur ein einziges Singulett bei δ = 2.32 ppm beobachtet wird. Die Intensitäten der beiden Signale stehen im Verhältnis von 1.0 : 2.05.

Das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum enthält 3 Signale. Bei δ = 41.95 ppm erscheint das Signal für die endständigen Methyl-Gruppen des Carbaminato-Liganden, bei δ = 43.39 ppm das Signal für die Ring-Methyl-Gruppen und bei δ = 162.31 ppm das für die beiden Carbaminato-Kohlenstoffe. Die Zuordnung der beiden ersten Signale erfolgt auf Grund ihrer Intensität, die des dritten auf Grund seiner charakteristischen Lage. Das Vorhandensein von nur 3 ^{13}C-NMR-Signalen steht in Übereinstimmung mit einer hohen Symmetrie des Moleküles, da sowohl die 4 terminalen, wie auch die 8 exocyclischen Methyl-Gruppen magnetisch äquivalent sind.

4.4.3.6.4 IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum von $Me_2NCO_2Be(N_2Me_4)Be(N_2Me_4)BeO_2CNMe_2$ ist den Spektren von anderen Carbaminatoberyllium-Verbindungen ähnlich. Zwischen 2920 und 2980 cm^{-1} lassen sich die Banden den aliphatischen CH-Schwingungen zuordnen. Die bei 1495 cm^{-1} liegende starke Bande läßt sich in Analogie zu den anderen Spektren der CN-Schwingung mit starkem Doppelbindungsanteil zuordnen. Die bei 630 cm^{-1} liegende starke Bande könnte wieder-

um für die BeO-Schwingung charakteristisch sein. Die weiteren im "Fingerprint-Bereich" sichtbaren Banden lassen sich zwar allgemein den Gerüstschwingungen, nicht jedoch eindeutig zuordnen, da Vergleichsmöglichkeiten fehlen.

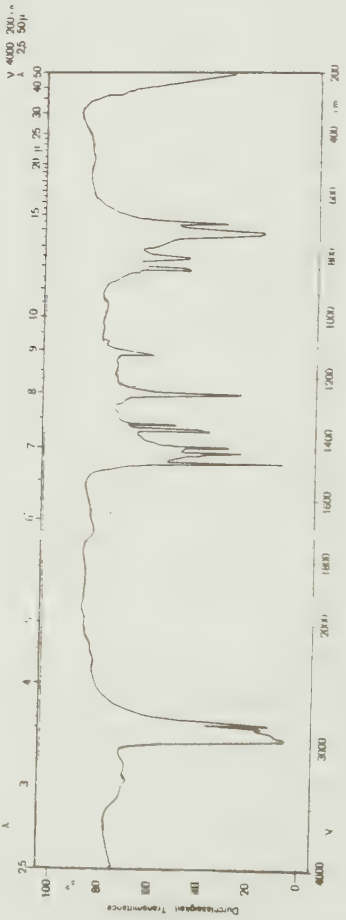


Abb. 27: IR-Spektrum von $Me_2NCO_2Be(N_2Me_4)Be(N_2Me_4)BeO_2CNMe_2$ in Nujol/Hostaflon

4.4.3.7 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß sowohl Schwefelkohlenstoff als auch Kohlendioxid in BeN-Bindungen unter Dithiocarbaminat-, bzw. Carbaminat-Bildung insertieren. Die Liganden sind bidentat über ihre S-, bzw. O-Funktionen an das Beryllium gebunden.

Der Erfolg der Insertion hängt entscheidend von der sterischen Abschirmung der Stickstoff-Atome in den Berylliumamiden ab, aber auch vom sterischen Anspruch der angreifenden Lewis-Säure. Dies belegt das Ausbleiben einer Reaktion bei der Umsetzung von $(TMP)_2Be$ mit CS_2, während mit CO_2 glatt $Be(O_2CTMP)_2$ gebildet wird.

Die Insertion mit dem sterisch anspruchsvollerem CS_2 gelingt nur bei sterisch relativ gering abgeschirmten BeN-Bindungen, wie es im monomeren $Be(N^1Pr_2)_2$ oder bei den terminalen BeN-Bindungen beim trimeren $\left[Be(NMe_2)_2\right]_3$ der Fall ist. In sterisch stark abgeschirmte BeN-Bindungen, wie etwa beim $(TMP)_2Be$ oder den endständigen BeN-Bindungen beim dimeren $\left[Be(N^iPr_2)_2\right]_2$, insertiert CS_2 auf Grund seiner Größe nicht mehr.

Das sterisch weniger anspruchsvolle CO_2 dagegen ist noch in der Lage beim $(TMP)_2Be$ die Abschirmung durch die 8 Methyl-Gruppen der beiden TMP-Reste zu durchdringen und in die BeN-Bindung zu insertieren. In die BeN-Bindung an 4-fach koordiniertem Beryllium, wie am zentralen Be-Atom des $\left[Be(NMe_2)_2\right]_3$

insertiert jedoch auch CO_2 nicht mehr. Dies ist nicht nur auf die sterische Abschirmung zurückzuführen, sondern auch durch den elektronischen Einfluß bedingt, durch den die 4-fach-Koordination energetisch besonders begünstigt ist.

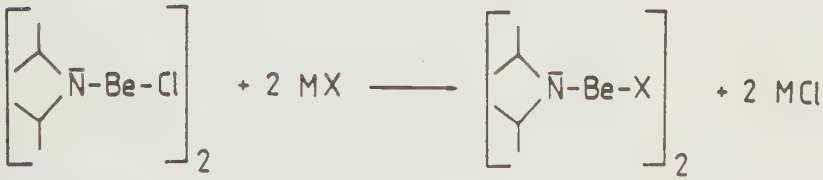
4.5 Reaktionen von Diisopropylaminoberylliumchlorid

4.5.1 Allgemeines

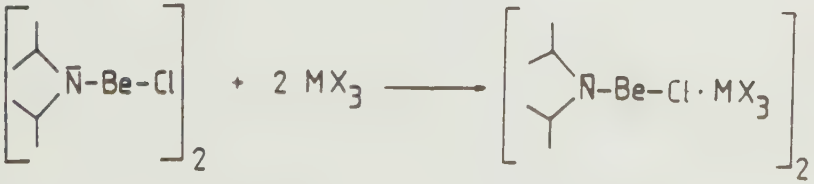
Wenn $^{i}Pr_2NBeCl$ als Dimeres in der aus spektroskopischen Daten abgeleiteten N-verbrückten Form vorliegt, dann sollte das Cl-Atom chemischen Reaktionen leicht zugänglich sein.

Hierfür bestehen grundsätzlich zwei Reaktionsmöglichkeiten:

a) Substitution des Chlors durch einen nucleophilen Angriff und Salzeliminierung nach



b) Addition von Elektrophilen des Typs MX_3 und eventuellen Cl/X-Austausch nach



4.5.2 Substitution mit Lithiumboranat

4.6.2.1 Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit $LiBH_4$ bei RT

Bei der Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit $LiBH_4$ wird erwartet, daß sich unter LiCl-Abspaltung Diisopropylaminoberylliumboranat, $^{i}Pr_2NBeBH_4$, bildet. Hierzu wurde $^{i}Pr_2NBeCl$ als etherische Lösung vorgelegt und eine Lösung von $LiBH_4$ in Diglyme zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach NMR-spektroskopischen Daten hatte sich jedoch kein $^{i}Pr_2NBeBH_4$ gebildet. Nachgewiesen wurden folgende Verbindungen:

$^{i}Pr_2NBH_2$	δ ^{11}B 35.1 ppm (t), $^{1}J(B,H)$ 130 Hz
$(^{i}Pr_2N)_2BH$	δ ^{11}B 42.0 ppm
$^{i}Pr_2NB(H)Cl$	δ ^{11}B -15.4 ppm (d), $^{1}J(B,H)$ 93 Hz
$Be(BH_4)_2$	δ ^{11}B -21.0 ppm (quin), $^{1}J(B,H)$ 80 Hz

Mengenmäßig am meisten ist $^{i}Pr_2NBH_2$ entstanden. Für $LiBH_4$ wurde kein Signal mehr gefunden. Das ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigt im Bereich um 0.5 ppm mehrere Signale, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Eine Auftrennung in die einzelnen Reaktionsprodukte war auf Grund der geringen Ansatzgröße nicht möglich.

4.5.2.2 Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit $LiBH_4$ bei -78 °C

Da die Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ in der Wärme unkontrolliert verläuft, wurde versuch, sie in der Kälte kontrolliert zu führen. Ein ^{11}B-NMR-Versuch bei -80 °C zeigt, daß daß $LiBH_4$ zu langsam abreagiert. Neben einem breiten Quintett

für $LiBH_4$ bei δ = -40.0 ppm entsteht ein sehr breiter "Hügel" (h(1/2) = 550 Hz) bei δ = -23.8 ppm. Dieses Signal ist $^{i}Pr_2NBeBH_4$ zuzuordnen. Nach Temperaturerhöhung auf -70 °C schärft das Signal bei δ = -23.8 ppm auf (h(1/2) = 200 Hz) und wird im Verhältnis zu $LiBH_4$ größer. Bei -60 °C ist eine weitere Aufschärfung (h(1/2) = 150 Hz) des Signals bei δ = 23.8 ppm sowie weiterer Intensitätsanstieg zu beobachten. Da die Reaktion unterhalb von -60 °C äußerst langsam verläuft, wurde die Temperatur auf -30 °C erhöht. Hier beträgt die Halbhöhenbreite des Signales bei δ = -23.8 ppm nurch noch etwa 100 Hz und im ^{1}H-gekoppelten ^{11}B-NMR-Spektrum ist zum ersten mal eine $^{1}J(B/H)$-Kopplung als Schulter zu erkennen. Dieser Trend setzt sich auch bei 0 °C fort, wo das Signal für $^{i}Pr_2NBeBH_4$ bei δ = 23.8 ppm erstmals als Quintett aufgelöst ist und die doppelte Intensität wie das $LiBH_4$-Signal aufweist.

Bei Raumtemperatur ist die quantitative Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit $LiBH_4$ zu $^{i}Pr_2NBeBH_4$ erreicht.

Den Versuchsverlauf gibt Abbildung 28 wieder, in der jeweils das ^{11}B- sowie das $^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum für die jeweilige Reaktionstemperatur wiedergegeben ist. Das "rechte" Signal bei δ = 40.0 ppm ist dabei dem $LiBH_4$, das "linke" Signal bei δ = 23.8 ppm dem $^{i}Pr_2NBeBH_4$ zuzuordnen.

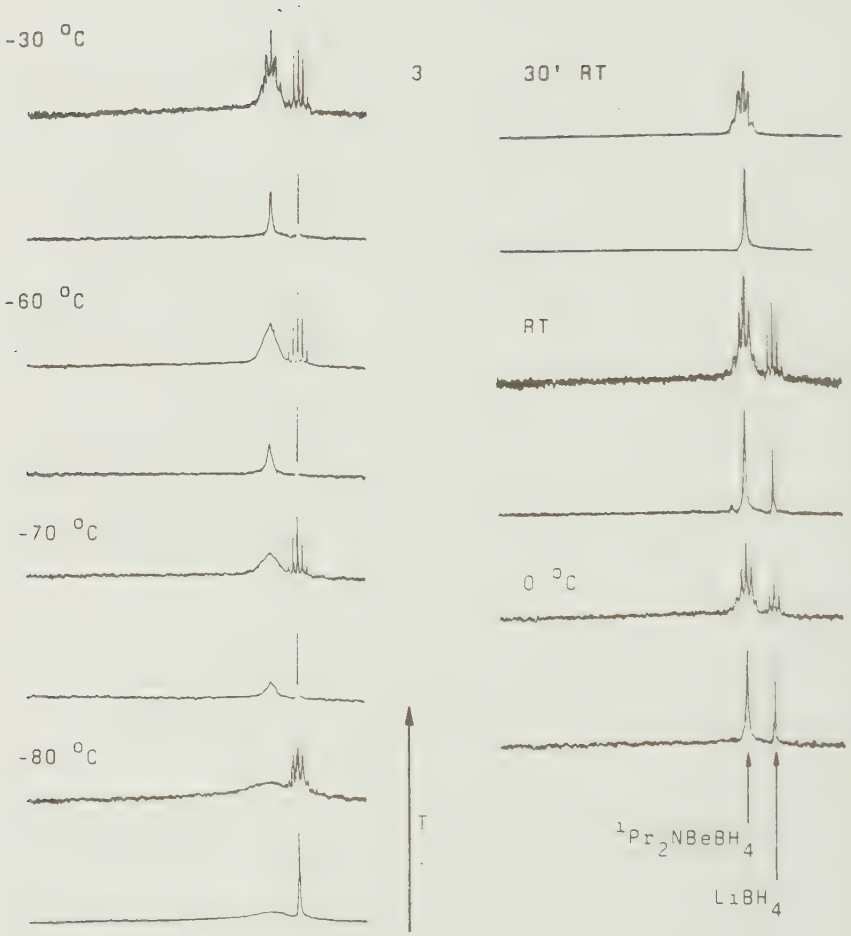
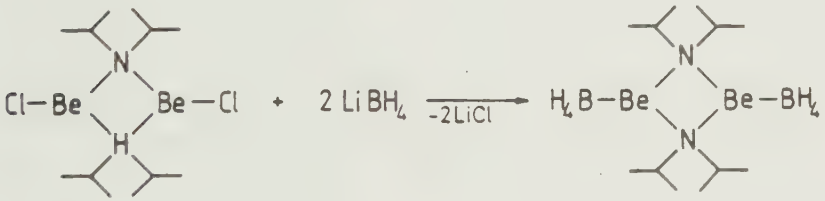


Abb. 28: Bildung von $^{1}Pr_2NBeBH_4$ aus $^{1}Pr_2NBeCl$ und $LiBH_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur; gezeigt wird jeweils das ^{11}B und $^{11}B\,^{1}H$ - NMR-Spektrum

4.5.2.3 Diisopropylaminoberylliumboranat

4.5.2.3.1 Darstellung von $^{i}Pr_2NBeBH_4$

Präparativ erhält man $^{i}Pr_2NBeBH_4$ als $^{i}Pr_2NBeCl$ und $LiBH_4$ in Ether/Diglyme nach



und Erwärmen der Reaktionslösung von -78 °C auf Raumtemperatur. Nach Einengen der Reaktionslösung kritallisiert bei -20 °C innerhalb einiger Tage $^{i}Pr_2NBeBH_4$ in farblosen Kristallen, die aus Pentan umkristallisiert werden könnnen.

4.5.2.3.2 Physikalische Daten

$^{i}Pr_2NBeBH_4$ ist ein farbloser, kristalliner, extrem hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich bei 85 °C zersetzt. Die kryoskopische Molmassebestimmung ergab eine relative Masse von 247 (ber. 248.14); dies bedeutet, daß $^{i}Pr_2NBeBH_4$ in Lösung dimer vorliegt.

4.5.2.3.3 NMR-Spektren

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegen Signale für die Diisopropylamino-Gruppen bei δ = 1.13 (d) und 3.04 (sept) ppm, $^{3}J(H/H)$ = 6.38 Hz, vor, während die Signale für die Wasserstoff-Atome der BH_4-Gruppen nicht zu erkennen sind. Diese werden durch

den Einfluß der Quadrupolkerne Beryllium und Bor stark verbreitert. Zudem ist ihre Intensität sehr gering, da sie gemäß

$$m = 2In + 1$$

m = Anzahl der Linien des Multipletts,

I = Kernspin des koppelnden Kernes

n = Anzahl der koppelnden Kerne

durch das Bor mit I = 3/2 in ein Quartett aufgespalten werden. Hinzu kommt der Einfluß des Berylliums, der, obwohl die ^{1}J und ^{3}J (Be/H)-Kopplungen dem absoluten Betrag nach sehr klein sind [32], zu einer weiteren Linienverbreiterung führt. Zudem kommt beim Vorliegen einer $Be(H_2)B(H)_2$-Gruppierung eine starke Asymmetrie hinzu, die zu einer weiteren Linienverbreiterung über die Verkürzung der transversalen Relaxationszeit führt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheint das Signal für die CH_3-Gruppen der Diisopropylamino-Reste bei δ = 23.53 ppm (q), $^{1}J(C/H)$ = 125 Hz, und für die CH-Gruppen bei δ = 46.31 ppm (d), $^{1}J(C/H)$ = 131 Hz.

Das ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ = 7.76 ppm, Halbhöhenbreite 43 Hz, das damit an der oberen Grenze für 4-fach koordiniertes Beryllium liegt. Diese Tatsache sichert auch das ^{1}H-NMR.Spektrum, in dem die hydridischen Wasserstoffe

der BH_4-Gruppen nicht sichtbar sind. Dies ist nur dadurch zu erklären, daß die BH_4-Gruppe asymmetrisch an das Beryllium gebunden ist. Dies ist auch ein weiterer Beweis dafür, daß das dimere $^{i}Pr_2NBeBH_4$ in Lösung undissoziiert vorliegt.

Das $^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls nur ein Signal bei δ = 23.8 ppm (Halbhöhenbreite 43 Hz). Im ^{1}H gekoppelten ^{11}B-NMR-Spektrum spaltet das Signal in ein Quintett mit einer Kopplungskonstante $^{1}J(B/H)$ von 82 Hz auf, in dem alle Signale stark verbreitert, aber noch deutlich getrennt sind. Daraus kann ebenfalls geschlossen werden, daß die BH_4-Gruppe undissoziiert vorliegt.

4.5.2.3.4 IR-Spektrum

Im IR-Spektrum, das in Nujol/Hostaflon aufgenommen wurde, sind neben den in ihrer Lage bekannten und nur wenig abweichenden Banden für die Diisopropylamino-Gruppen zwischen 2840 und 3000 cm^{-1} und im "Fingerprint-Bereich" zwischen 900 und 1500 cm^{-1}, zwischen 2000 und 2500 cm^{-1} insgesamt 6 Banden für BH-Schwingungen zu erkennen. Dabei sind die beiden Banden bei 2138 und 2430 cm^{-1} charakteristisch für das Vorliegen einer "Doppelbrücke". Die weiteren Banden können den terminalen BH-Schwingungen zugeordnet werden. Eine weitere Zuordnung der einzelnen Banden, vor allem für die mit dem Beryllium gekoppelten Schwingungen, ist auf Grund fehlender Vergleichsdaten mit anderen Aminoberyllium-Verbindungen, bzw. theoretischer Berechnungen, nicht möglich.

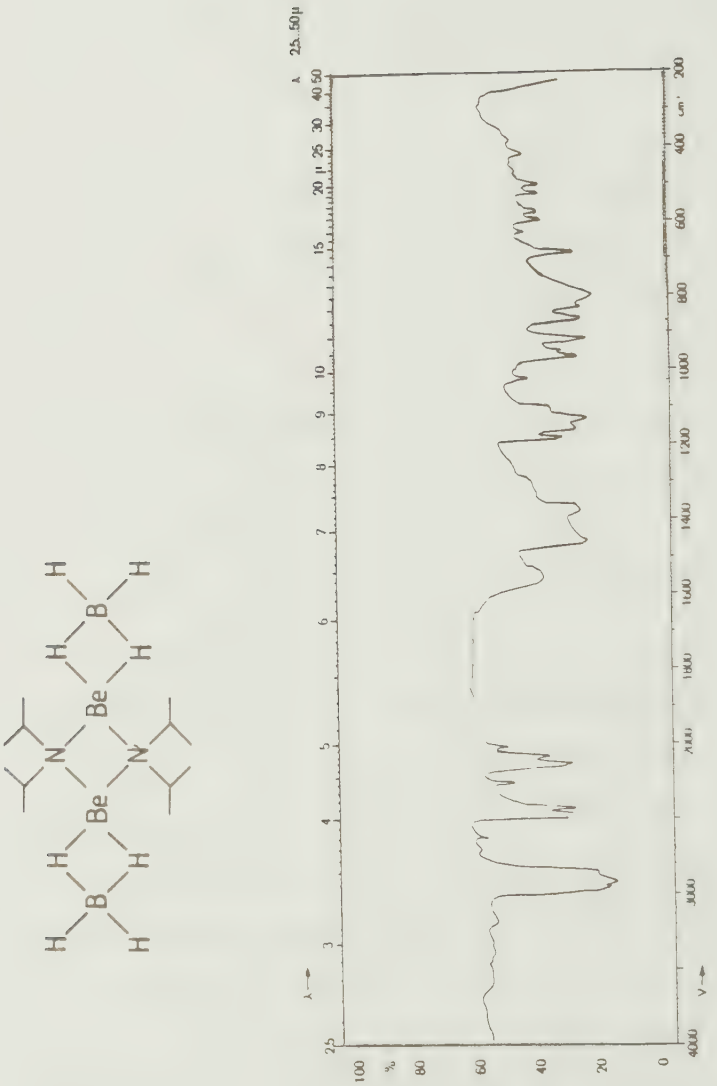


Abb. 29: IR-Spektrum von $^{i}Pr_2NBeBH_4$ in Nujol/Hostaflon

4.5.2.3.5 Röntgenstrukturbestimmung von $^{i}Pr_2NBeBH_4$

Kryoskopische Molmassebestimmung und NMR-spektroskopische Daten legen für $^{i}Pr_2NBeBH_4$ ein Dimeres nahe, in dem die beiden Beryllium-Atome über die Stickstoffe verbrückt sind, und je eine BH_4-Gruppe unter "Doppelbrückenbindung" kovalent an ein Be-Atom gebunden ist (vgl. Abb. 30). Eine Röntgenstrukturbestimmung sichert diesen Strukturvorschlag. Abb. 30 zeigt diesen Strukturvorschlag in ORTEP- Darstellung.

Die zentrale Einheit des Moleküls ist ein auf der N(1)-N(2)-Achse zu einer Raute gestreckter, planarer Be_2N_2-Vierring. Der N(1)-N(2)-Abstand beträgt 269.7 pm, der Be(1)-Be(2)-Abstand 217.9 pm. Die 4 BeN-Bindungsabstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang, dementsprechend sind die gegenüberliegenden Winkel gleich groß. Der Be-N-Be-Winkel beträgt 80 ^{o}, der N-Be-N-Winkel 100 ^{o} [5].

Der Be_2N_2-Vierring im $(^{i}Pr_2NBeBH_4)_2$ ist damit gestreckter als die Vierringe im trimeren $[Be(NMe_2)_2]_3$, das von Atwood und Stucky [8] röntgenographisch untersucht wurde. Sie fanden für den N-N-Abstand 254 pm und für den Be-Be-Abstand 230 pm. Der Be_2N_2-Vierring ist dabei nur leicht verzerrt; so beträgt der Be(1)-N(1)-Abstand 178 pm und der Be(2)-N(1)-Abstand 165 pm.

Im Diisopropylaminoberylliumboranat ist über 2 Wasserstoffatome jeweils eine BH_4-Gruppe an ein Beryllium-Atom gebunden.

Die einzelnen BH-Bindungsabstände weisen dabei signifikante Unterschiede auf, jenachdem ob sie endocyclisch oder terminal stehen. So wird für den Abstand Be-H(1/2) 150 pm und für den B-H(1/2)-Abstand 123 pm gefunden. Lezterer ist damit signifikant länger, als wie er für die terminale BH(3/4)-Bindung gefunden wird.

Dies zeigt, daß, zumindest im Festkörper, eine Verbrückung über die Wasserstoff-Atome (1/2) stattfindet und keine ionische Struktur vorliegt. Dies zeigt auch der BeB-Abstand von 193.8 pm.

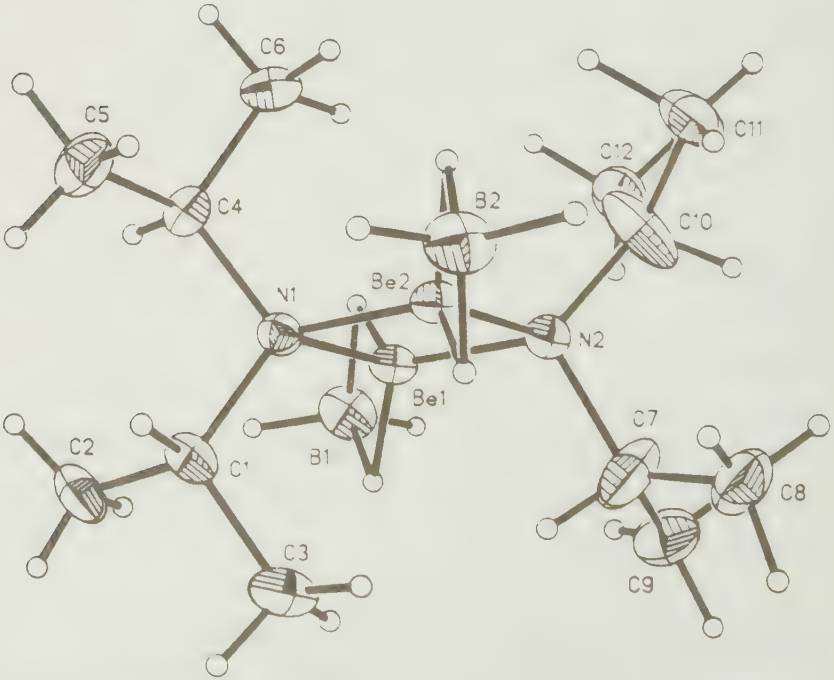


Abb. 30: ORTEP-Plot von $(^{i}Pr_2NBeBH_4)_2$

Nachfolgend sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von $^{i}Pr_2NBeBH_4$ aufgeführt. Ein Teil der nichtbindenen Abstände wurde über die Computerprogramme SSW und SWS von Texas Instruments aus den aus der Röntgenstrukturbestimmung gegebenen Daten [33] berechnet.

Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel

Be(1)-N(1)	1.690 (4)	Be(2)-N(1)	1.690 (4)
Be(1)-N(2)	1.703 (4)	Be(3)-N(2)	1.697 (4)
∢ Be(1)-N(1)-Be(2)	80.3 °	∢ N(1)-Be(1)-N(2)	99.9 °
∢ Be(1)-N(2)-Be(2)	79.7 °	∢ N(1)-Be(2)-N(2)	100.1 °
Be(1)-Be(2)	2.179	N(1)-N(2)	2.597
Be(1)-Ha(1)	1.497 (27)	Be(2)-Hb(1)	1.534 (26)
Be(1)-Ha(2)	1.532 (27)	Be(2)-Hb(2)	1.456 (31)
B(1)-Ha(1)	1.188 (28)	B(2)-Hb(1)	1.262 (28)
B(1)-Ha(2)	1.235 (28)	B(2)-Hb(2)	1.253 (30)
B(1)-Ha(3)	1.060 (33)	B(2)-Hb(3)	1.109 (35)
B(1)-Ha(4)	1.105 (33)	B(2)-Hb(4)	1.058 (36)
∢ Ha(1)-Be(1)-Ha(2)	78.0(15)	∢ Hb(1)-Be(2)-Hb(2)	80.1(16)
∢ Ha(1)-B(1)-Ha(2)	103.7(18)	∢ Hb(1)-B(1)-Hb(2)	99.8(18)
∢ Be(1)-Ha(1)-B(1)	90.8(17)	∢ Be(2)-Hb(1)-B(2)	87.9(15)
∢ Be(1)-Ha(2)-B(1)	87.5(16)	∢ Be(2)-Hb(2)-B(2)	91.8(19)
∢ Ha(3)-B(1)-Ha(4)	116.9(26)	∢ Hb(3)-B(1)-Hb(4)	113.3(23)

Die 8 Methyl-Gruppen der $^{i}Pr_2N$-Einheiten stehen so zueinander, daß sie jeweils maximalen Abstand zueinander besitzen. Durch die Methylgruppen wird der zentrale Be_2N_2-Vierring sterisch vollkommen abgeschirmt. Die beiden mit den Bor-Atomen im Verlängerung der Be(1)-Be(2)-Achse liegenden BH_4-Gruppen passen sich genau zwischen die 4 Isopropyl-Einheiten ein und werden von diesen sterisch hervorragend abgeschirmt. Dies ist besonders gut am Kalottenmodell zu sehen:

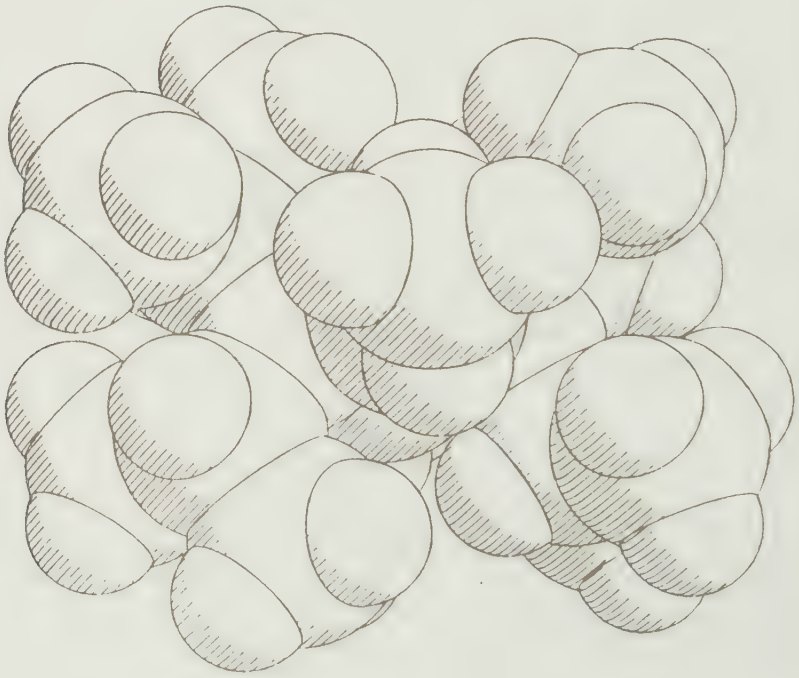
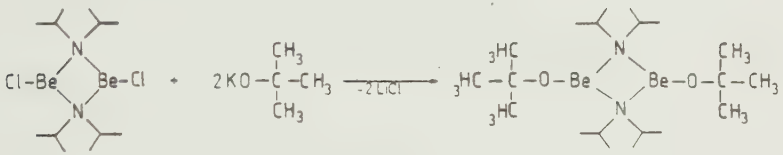


Abb. 31: Kalottenmodell von $^{i}Pr_2NBeBH_4$; direkt zum Betrachter steht eine der beiden BH_4-Gruppen, die über 2 H-Atome mit dem Be-Atom verbrückt ist. Aussen herum sind die Methyl-Gruppen sichtbar, die das gesamte Molekül sterisch abschirmen.

4.5.3 Substitution mit Kalium^{t}butylat

4.5.3.1 Allgemeines

Eine Substitution des Chlor-Atomes in $^{i}Pr_2NBeCl$ sollte auch durch die ^{t}BuO-Gruppe nach



möglich sein, da die BeO-Bindung stärker als die BeCl-Bindung ist.

4.5.3.2 Darstellung und Charakterisierung

Obige Umsetzung wurde bei geringem Überschuß an $KO^{t}Bu$ und 30 min. Erhitzen unter Rückfluß durchgeführt. Durch Sublimation bei 150 °C / 4.9 x 10^{-3} Torr konnte $^{i}Pr_2NBeO^{t}Bu$ als farbloser Feststoff vom Schmp. 138 - 139 °C isoliert werden.

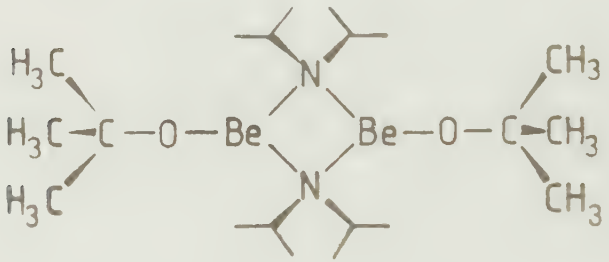
Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Cyclohexan ergab eine relative Masse von 361, so daß $^{i}Pr_2NBeO^{t}Bu$ in Lösung dimer vorliegt.

4.5.3.2.1 NMR-Spektren

Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthält die erwarteten Signale bei δ = 1.00 ppm (d, $\underline{Me}_2CH$), 3.13 ppm (sept, $C\underline{H}$) und 1.38 ppm (s, $C\underline{Me}_3$) im Verhältnis 1.00 : 4.52 : 6.35 (ber. 1.0 : 4.5 : 6.0).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten die erwarteten Signale bei δ = 23.45 (q) und 45.34 (d) ppm ($CHMe_2$) und bei δ = 32.21 (q) und 70.82 (s) ppm (CMe_3) auf. Die Zuordnung der beiden Quartetts erfolgte auf Grund ihrer charakteristischen Lage, ihrer unterschiedlichen Intensität sowie über die Long-Range-Kopplungen im $^{13}C\{^1H\text{-NOE}\}$-NMR-Spektrum.

Das ^9Be-NMR-Spektrum weist ein Signal bei δ = 4.13 ppm (h(1/2) = 45 Hz) auf, das für 3-fach koordiniertes Beryllium charakteristisch ist, und damit den Strukturvorschlag



sichert.

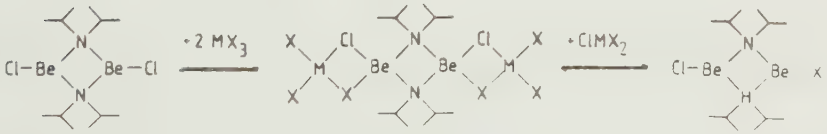
Ein Einbau des Alkalimetalls, wie er von Anderson und Coates bei Organo(^{t}butoxi)beryllium-Verbindungen [34] beschrieben wird, konnte bei der Umsetzung von $^iPr_2NBeCl$ mit KO^tBu nicht beobachtet werden.

4.5.4 Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten

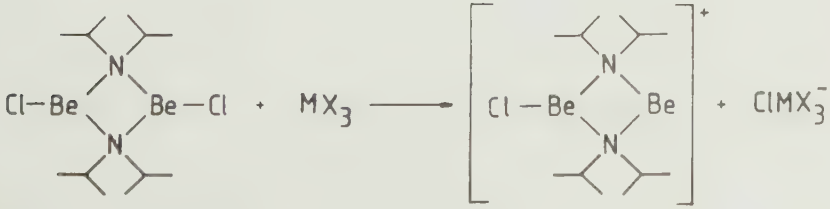
4.5.4.1 Allgemeines

$(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ könnte mit starken Halogenid-Akzeptoren, wie Bor- und Aluminiumtrihalogeniden, unter Lewis-Säure-Base-Adduktbildung reagieren. Ein limitierender Faktor wäre nur die sterische Hinderung durch die Isopropyl-Gruppen von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$, wenn der räumliche Anspruch des Metallhalogenids zu groß ist.

Wie auf S. 134 bereits allgemein formuliert, könnte dabei das Be-Atom tetrakoordinieren, und damit letztlich ein Cl/X-Austausch eingeleitet werden.



Wenig wahrscheinlich ist eine Kation-Bildung nach



da in diesem das Beryllium nur ein Elektronenquartett besaße und folglich eine sehr starke Lewis-Säure sein sollte.

4.5.4.2 Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit Bor- und Aluminiumtrihalogeniden

Gibt man zu $^{i}Pr_2NBeCl$ in CH_2Cl_2 die äquimolare Menge an BCl_3, BBr_3 bzw. $AlCl_3$, so erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels die entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukte, die sich aus Pentan umkristallisieren lassen. Die entsprechenden NMR-Daten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

	^{1}H			^{13}C		^{9}Be	^{11}B ^{27}Al
	CH_3	CH	$^{2}J_{H,H}$ [Hz]	CH_3	CH		
$HN^{i}Pr_2$	1.06	3.07	6.60	23.78	45.50		
$^{i}Pr_2NBeCl$	1.00	3.04	6.59	23.77	45.84	10.70 (60)	
$^{i}Pr_2NBeCl{\cdot}BCl_3$	1.19	3.08	6.59	23,94	45.66	9.96 (60)	30.8 (108)
$^{i}Pr_2NBeCl{\cdot}BBr_3$	1.37	3.27	6.59	25.43	47.12	10.65 (60)	22.1 (125)
$^{i}Pr_2NBeCl{\cdot}AlCl_3$	1.18	3.09	6.60	23.78	45.30	10.04 (55)	104.5 (154)

Tabelle 10: NMR-Daten der Umsetzungen von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit BCl_3, BBr_3 und $AlCl_3$

4.5.4.3 Diskussion der NMR-Verschiebungen

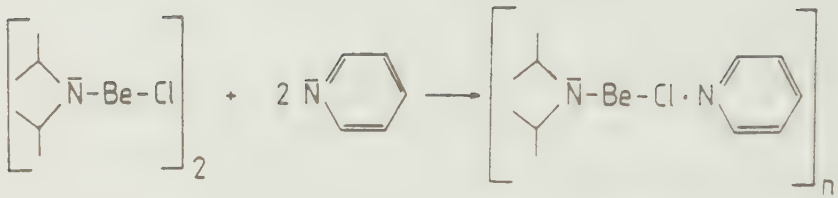
Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der Addukte unterscheiden sich von jenen des dimeren $^{i}Pr_2NBeCl$ kaum. Dies läßt den Schluß zu, daß die Umsetzungen nach dem Reaktionsschema auf S. 148 verlaufen sind. Diese Annahme wird ferner durch die ^{9}Be-, ^{11}B- und ^{27}Al-NMR-Spektren gestützt. Die ^{9}Be-NMR-Spektren zeigen sowohl von der Lage wie auch von der Halbhöhenbreite der Signale her jeweils Tetrakoordination des Berylliums an, während die $\delta\,^{11}B$-, bzw. $\delta\,^{27}Al$-Werte, vor allem auf Grund ihrer großen Halbhöhenbreiten, nicht mit freiem MX_4^- im Einklang stehen [35].

Gesichert wurde die Adduktbildung auch durch die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan, die Werte für Addukte des Typs $(^{i}Pr_2NBeCl)_2 \cdot 2\,MX_3$ ergibt.

4.5.5 Adduktbildung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit Pyridin

Da im dimeren $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ das Beryllium nur über eine 3-fach Koordination verfügt, sollte es auch mit geeigneten Lewis-Basen Addukte bilden, um die energetisch bevorzugte 4-fach Koordination zu erreichen.

Untersucht wurde in diesem Zusammenhang die Adduktbildung mit Pyridin, da dessen sterischer Anspruch gering ist, so daß es die sterische Hinderung durch die Isopropyl-Gruppen am $^{i}Pr_2NBeCl$ nach



überwinden sollte.

Gibt man zu $^{i}Pr_2NBeCl$ in Hexan die äquimolare Menge an Pyridin, so zeigt die sofort entstehende dunkelrote Färbung der Reaktionslösung eine Umsetzung an. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein tief rot-brauner Feststoff zurück, der als $(^{i}Pr_2NBeCl)_2 \cdot 2$ Py. charakterisiert wurde. Auch durch Auflösen in Pentan und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ist das Pyridin nicht aus dem Addukt zu entfernen.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt das Dublett der CH_3-Gruppen bei δ = 1.13 ppm und das Septett für die CH-Gruppe bei δ = 3.03 ppm. Beide Signale zeigen damit eine Hochfeldverschiebung gegenüber $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$. Das Pyridin führt zu 4 Mulipletts, deren Mittelwerte bei δ = 6.72, 7.08, 8.65 und 8.89 liegen. Die Intensitat der Signale stehen im Verhältnis 6.1 : 1.0 : 2.7 (ber. 6.0 : 1.0 : 2.5).

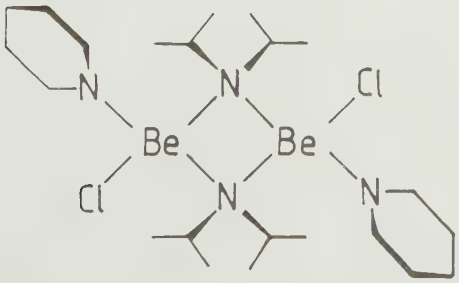
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ 2=y. zeigt eine starke Ähnlichkeit mit dem des Addukts aus monomeren Bis(diisopropylamino)beryllium mit Pyridin, $(^{i}Pr_2N)_2Be \cdot Py$. [8].

Im ^{13}C-NMR-Spektrum weisen die Signale für die Isopropyl-Gruppen einen geringen Tieffeldshift im Vergleich mit $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ auf. Sie liegen bei δ = 24.22 ppm (CH_3-Gruppen) und δ = 45.71 ppm (CH-Gruppen). Dem Pyridin-Molekül sind 3 Signale bei δ = 124.62, 138.70 und 148.29 ppm zuzuordnen.

Daß es sich um ein Addukt von 2 Mol Pyridin an das dimere $^{i}Pr_2NBeCl$ handelt, geht aus dem ^{9}Be-NMR-Spektrum eindeutig hervor. Dieses zeigt 1 scharfes Signal für 4-fach koordiniertes Beryllium bei δ = 4.82 ppm (h(1/2) = 1.5 Hz).

Würde bei der Addukt-Bildung das dimere $^{i}Pr_2NBeCl$ monomerisiert und ein Addukt $^{i}Pr_2NBeCl \cdot Py$ entstehen, in dem das Be-Atom nur über eine 3-fach Koordination verfügt, so müßte das ^{9}Be-NMR-Signal bei wesentlich tieferem Feld und mit einer großeren Halbhonenbreite erscheinen.

Dem Addukt $(^{i}Pr_2NBeCl)_2 \cdot 2$ Py kann daher die folgende Struktur zugeordnet werde:



4.6 Einzelreaktionen

In diesem Abschnitt sollen Reaktionen beschrieben werden, die nicht im direkten Zusammenhang mit den vorher beschriebenen Reaktionsschemata stehen, jedoch für das Verständnis der Reaktionen des Berylliums mit sterisch anspruchsvollen Resten von Bedeutung sind.

4.6.1 Umsetzung von monomeren Bis(2.2.6.6-tetramethyl-piperidino)beryllium mit Methanol

Nachdem von Coates und Fishwick [34] eine partielle Alkoholyse von Dialkylberyllium-Verbingungen nach

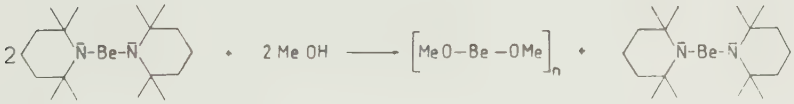
$$\left[R-Be-R\right]_n + n\,R'-OH \longrightarrow \left[R-Be-OR'\right]_n + n\,RH$$

verwirklichen konnten, wurde versucht, einen der beiden TMP-Reste von $(TMP)_2Be$ mit MeOH abzuspalten. Das erwartete Produkt könnte dann entweder über die Amino- oder die Methoxi-Gruppe dimerisieren.

Sowohl bei RT als auch bei -78 °C wurde aber nicht die partielle Methanolyse beobachtet und damit ein TMPBeOMe erhalten, sondern die Umsetzung führte immer zur Abspaltung beider TMP-Reste. Das entstehende Dimethoxiberyllium oligomerisiert und fällt aus der Reaktionslösung aus. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben [38] ist es in allen gängigen Sol-

ventien unlöslich. Daher konnten keine NMR-Spektren aufgenommen und keine kryoskopische Molmassebestimmung durchgeführt werden, jedoch ergab die Elementaranalyse eine Zusammensetzung für $Be(OMe)_2$.

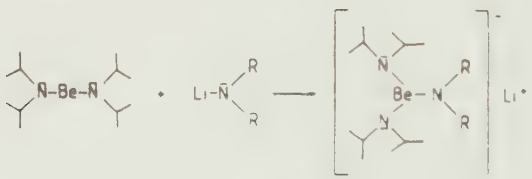
Im ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind nur die Signale für nicht abreagiertes $(TMP)_2Be$ und gebildetes TMPH in gleicher Intensität zu finden. Die quantitative Auswertung bestätigt die Stöchiometrie der Umsetzung nach



Der Unterschied im Reaktionsablauf zwischen den Dialkylberyllium-Verbindungen und $(TMP)_2Be$ liegt vermutlich darin begründet, daß die Dialkylberyllium-Verbindungen normalerweise polymer vorliegen, und somit einem langsamen Abbau der Kette unterliegen dürften, während $(TMP)_2Be$ monomer vorliegt und damit für das sterisch wenig anspruchsvolle MeOH wesentlich leichter zugänglich ist. Zudem ist im TMPBeOMe das Molekül sterisch entlastet, so daß der 2. Reaktionsschritt hier leichter erfolgen kann als bei noch nicht umgesetztem $(TMP)_2Be$.

4.6.2 Versuch der Beryllat-Bildung an monomerem Bis-(diisopropyamino)beryllium mit Lithiumamiden

Eine elektronische Absättigung des Berylliums im monomeren Bis(diisopropylamino)beryllium könnte mit Lithiumamiden unter Ausbildung eines Anion-Komplexes erfolgen, da 3-fach koordiniertes Beryllium energetisch günstiger ist. Es entstünde ein Anion, das mit den stabilen Triaminoboranen isoelektronisch ist. Eingesetzt wurde $Be(N^iPr_2)_2$, da dieses von allen monomeren Bis(dialkylamino)beryllium-Verbindungen das am wenigsten sterisch abgeschirmte Beryllium aufweist, und daher einer Beryllat-Bildung zugänglich sein sollte.

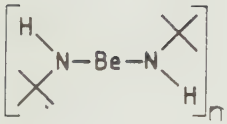


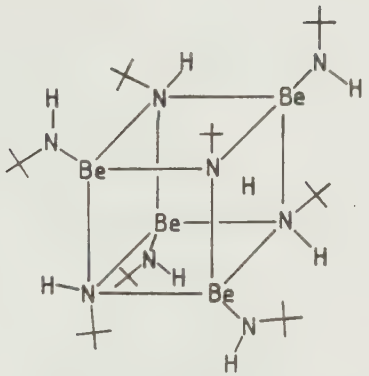
Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Umsetzungen mit $LiNMe_2$ und LiN^iPr_2 konnte sowohl bei RT als auch beim Erhitzen unter Rückfluß in Toluol keine Reaktion festgestellt werden. Die sterische Hinderung am Beryllium im $(^iPr_2N)_2Be$ ist bereits zu groß.

4.6.3 Umsetzung von $LiNH^tBu$ mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$

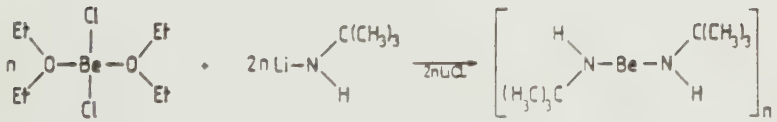
Ziel dieser Umsetzung war es, $Be(NH^tBu)_2$ darzustellen, das auf Grund des relativ geringen sterischen Anspruches der ^{t}BuHN-Gruppe oligomer vorliegen sollte. Dabei besitzt es

verschiedene Möglichkeiten zur Verbrückung





Zur Darstellung von $Be(NH^tBu)_2$ wurde $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit 2 Aquivalenten $LiNH^tBu$ nach



umgesetzt.

Nach dem Aufarbeiten erhalt man ein gelbliches, festes Rohprodukt, das im ^1H-NMR-Spektrum 3 Signale im Bereich der ^tBu-Gruppen bei δ = 1.22, 1.31 und 1.42 ppm im Verhaltnis von 1 : 2 : 1 aufweist.

Laut ^9Be-NMR-Spektrum sind 2 verschiedene Produkte mit 4-fach koordiniertem Beryllium entstanden, da 2 Signale bei

δ = 1.24 und 1.63 ppm vorhanden sind, deren Intensitätsverhältnis sich bei Wiederholungen des Ansatzes änderte. Die Halbhöhenbreite der beiden Signale beträgt jeweils 7 Hz. Bei δ = 8.7 ppm (h(1/2) = 90 Hz) liebt ein weiteres Signal für 3-fach koordiniertes Beryllium. Aus dem Rohprodukt laßt sich durch Sublimation $Be(NH^tBu)_2$ gewinnen. Das Nebenprodukt konnte nicht identifiziert werden.

4.6.3.1 Charakterisierung

Die Verbindung weist im ^{1}H-NMR-Spektrum 2 Singuletts bei δ = 1.33 und 1.46 ppm im Verhältnis von 2.1 : 1.0 auf. Das ^{13}C-NMR-Spektrum enthält 3 Signale bei δ = 34.61, 36.08 und 49.90 ppm, ihre relative Intensität beträgt annähernd 2 : 1 : 1. Unter der Annahme, daß nur NH^tBu-Gruppen vorliegen, kann man folgern, daß 2 magnetisch verschiedene NH^tBu-Gruppen vorliegen, und die beiden quartären C-Atome zufällig entartet sind. Im ^{9}Be-NMR-Spektrum belegt 1 Signal für 4-fach koordiniertes Beryllium bei δ = 1.24 ppm (h(1/2) = 12 Hz) und ein weiteres Signal für 3-fach koordiniertes Beryllium bei δ = 8.7 ppm (h(1/2) = 90 Hz) mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1, daß $Be(NH^tBu)_2$ trimer vorliegt, analog zum trimeren $[Be(NMe_2)_2]_3$.

Gesichert wurde dieser Vorschlag durch die kryoskopische Molmassebestimmung in Cyclohexan, die eine relative Masse von 458 ergab, gegenüber 153.31, berechnet für monomeres $Be(NH^tBu)$, das auch durch die Elementaranalyse charakterisiert ist.

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Verlauf dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich Bisaminoberyllium-Verbindungen im Zuge einer komplexen Reaktion über verschiedene Zwischenstufen bilden, die sich durch Verwendung geeigneter Substituenten fassen lassen.

Der sterische Anspruch der Amino-Gruppe steuert den Assoziationsgrad des entstehenden Bisaminoberylliums. Es kann monomer, wie beim $(TMP)_2Be$, dimer, wie beim $(^iPr_2N)_2Be$, oder trimer, wie $(^tBuHN)_2Be$, vorliegen. Entscheidend hierfür ist der Grad der sterischen Hinderung durch den Organyl-Rest für das Stickstoff-Atom, der die Ausbildung der koordinativen BeN-Bindungen verhindern kann. Das Bestreben, über diese koordinativen Bindungen am Beryllium eine höhere Koordination und damit eine verbesserte elektronische Absättigung zu erreichen, ist gut am $(^iPr_2N)_2Be$ sichtbar. Bei der Herstellung fällt es monomer an und ist thermisch vollkommen stabil. Beim Stehen unter Inertgas dimerisiert es im Verlauf einiger Zeit vollständig. Der Energiegewinn durch die 3-fach Koordination kompensiert den Entropieverlußt. Energetisch noch günstiger ist für das Beryllium eine 4-fache Koordination, wie sie in den trimeren Verbindungen vorliegt. Dies zeigt sich vor allem daran, daß diese BeN-Bindungen keinen chemischen Reaktionen, wie der Insertion von CS_2 oder CO_2, mehr zugänglich sind.

Die bei der Darstellung der Bisaminoberyllium-Verbindungen als wichtige Zwischenstufe auftretenden Aminoberylliumchloride können als Ausgangsverbindungen für weitere Verbindungs-

klassen dienen, da das Chlor-Atom der nucleophilen Substitution sehr gut zugänglich ist. So können daraus Organo(amino)-, Organo(alkoxi)beryllium-Verbindungen, oder auch Aminoberylliumboranate in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Aminoberylliumchloride liegen in Lösung alle dimer vor, und sind über die beiden Stickstoffe verbrückt. Die Basizität des Stickstoffs überwiegt dabei sogar beim extrem sperrigen TMP-Rest dessen sehr große sterische Hinderung, die hier eine Verbrückung über die Chlor-Atome hätte ermöglichen können.

Die Bisaminoberyllium-Verbindungen gleichen in ihrem chemischen Verhalten sehr stark den Aluminiumamiden. So läßt sich analog dem Tris(dimethyldithiocarbaminato)alan das Bis-(diisopropydithiocarbaminato)beryllium darstellen. Unterschiedlich ist jedoch, daß bei der Insertion von CS_2 in dimeres $\left[(Me_2N)_3Al\right]_2$ Monomerisierung zu $Al(S_2CNMe_2)_3$ eintritt, während beim trimeren $\left[(Me_2N)_2Be\right]_3$ die Insertion nur in die beiden terminalen BeN-Bindungen erfolgt. Dies ist auf die im Vergleich mit dem AlN-Bindungsabstand wesentlich verkürzte BeN-Bindung zurückzuführen.

Als eines der wichtigsten Hilfsmittel bei der Untersuchung von Beryllium-Verbindungen hat sich die ^{9}Be-NMR-Spektroskopie erwiesen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, über Lage und Halbhöhenbreite des Resonanzsignales innerhalb kurzer

Zeit Aufschlüsse über die Koordination am Beryllium zu erhalten.

Der Bereich der chemischen Verschiebung, bezogen auf eine 1 M Lösung von $BeCl_2$ in HCl/D_2O = 0, liegt etwa zwischen -20 und +20 ppm. Die beiden derzeitigen Extremwerte liegen bei -22.1 ppm für $C_5H_5BeBH_4$ und 20.8 ppm für $Me_2Be{\cdot}OEt_2$.

Im negativen Shiftbereich liegen die gesamten Cyclopentadienylberyllium-Verbindungen mit Halbhöhenbreiten zwischen 3 und 30 Hz [13]. Um 0 ppm liegen die kovalent 4-fach koordinierten Berylliumverbindungen, die alle ebenfalls scharfe Signale mit Halbhöhenbreiten von 1.5 bis 45 Hz aufweisen. Bei den 3-fach koordinierten Berylliumverbindungen tritt bereits eine stärkere Verbreiterung der Resonanzsignale ein, die sehr stark von von der Art des Substituenten und dessen Donorfähigkeit abhängt, ebenso auch die chemische Verschiebung des Resonanzsignales. Diese liegt zwischen 6 und 12 ppm, wobei die Halbhöhenbreite zwischen 60 und 150 Hz variiert. Eine Ausnahme bilden die Organoaminoberyllium-Verbindungen auf Grund der ihnen fehlenden (pp)π-Rückbindungsfähigkeit des C-Atomes, die eine zusätzliche Entschirmung bewirkt. So ergibt $(CH_3)_3C\text{-}Be\text{-}N^iPr_2)_2$ ein Resonanzsignal bei 19.6 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 190 Hz!

Beim Übergang zur 2-fach Koordination findet eine weitere Tieffeldverschiebung (δ = 12 - 16 ppm) und Linienverbreiterung (h(1/2) = 200 - 300 Hz) statt.

Die Aufnahme der ^{9}Be-NMR-Spektrum erfolgt ausschließlich in PFT-Technik. Der aus dem Experiment erhaltene FID wird zur Erzielung eines besseren Signal-Rausch-Verhältnisses, was eine Verkürzung der Meßzeit bedeutet, mittels Line-Broadening bearbeitet. Liegen sehr breite neben sehr scharfen Signalen vor, so wird der FID zweckmäßigerweise mittels Gaussian- Enhancement, bzw. mit einer Kombination von Line-Broadening und einer Trapez-Funktion, bearbeitet, woraus eine Verstärkung des breiten, sonst kaum sichtbaren Signales, resultiert.

Normalerweise wird bei einer spektralen Weite von 1000 Hz der FID mit 2k Datenpukten akkumuliert und zur Transformation mittels Zero-Filling auf 8k expandiert. Mit Hilfe dieser Technik benötigt die Aufnahme eines ^{9}Be-NMR-Spektrums bei ca. 0.5 M Konzentration etwa 2 - 15 min. Bei extrem ungünstigen Bedingungen beim Vermessen von Reaktionslösungen mit starken Intensitätsunterschieden kann die Meßzeit bis zu 45 min betragen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechnik

Auf Grund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle Versuche unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchigkeit in Inertgasatmosphäre, entweder nachgereinigter Stickstoff 5.0, oder Spezialargon, durchgeführt.

Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt, um die anhaftende Wasserhaut zu entfernen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden entgast, mit Na, K, Na/K-Legierung, P_2O_5 oder $LiAlH_4$ getrocknet und in geschlossenen Gefäßen unter Stickstoff aufbewahrt.

Die als Ausgangssubstanzen verwendeten Amine wurden vor Gebrauch über CaH_2 destilliert und unter Stickstoff umgefüllt.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß kein Beryllium in die Umgebung gelangte. Alle Abfälle und verwendeten Glasgeräte wurden mit konzentrierter HCl behandelt und die Spüllösungen in gesonderten Abfallbehältern gesammelt. Diese Lösungen wurden im Vakuum-Rotations-Verfahren aufkonzentriert, zur Vernichtung der organischen Bestandteile mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, und die dabei entstehende pastöse Masse besonders gekennzeichnet dem Sondermull zugeführt.

5.2. NMR-Spektroskopie

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden entweder ein JEOL FX 90 Q Multikerninstrument oder ein BRUKER WP200 Multikerninstrument benutzt.

Hierfür dienten als Standards:

^{1}H: internes TMS = 0 ppm, int. CH_2Cl_2 = 5.33 ppm, int. C_6D_6 = 7.18 ppm und int. $CDCl_3$ = 7.24 ppm.

^{9}Be: externes $BeCl_2$ in 1M-Lösung in 1M HCl/D_2O.

^{11}B: externes BF_3 Et_2O in $CDCl_3$.

^{13}C: internes TMS = 0 ppm, int. $CDCl_3$ = 77 ppm, int. C_6D_6 = 128 ppm.

^{14}N: externes NH_4NO_3 = 0 ppm für die NO_3^--Gruppe in D_2O.

^{27}Al: externes $AlCl_3$, in 1m Lösung in D_2O, = 0 ppm

Alle NMR-Spektren wurden im "Puls-Fourier-Transform"-Verfahren aufenommen, teilweise in INEPT, bzw. DEPT-Technik.

5.3. Massenspektrometrie

Für die massenspektroskopischen Untersuchungen stand ein VARIAN Atlas CH 7 Spektrometer zur Verfügung. Festsubstanzen wurden entweder aus JOUNG-Hahn-Kolben direkt zur Ionenquelle sublimiert, oder im Glasröhrchen direkt davor gebracht. Flüssigkeiten wurden über den Einspritzblock direkt zugeführt.

Die Berechnung der Isotopenmuster von Molekül- und Fragment-Ionen erfogte mit dem Programm von Dr. F. Bachmann an einem OLIVETTI P6060 Rechner.

5.4. IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-235-IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden dabei als Kapillarfilm zwischen CsBr-Platten, Feststoffe als Nujol/Hostaflon-Suspension oder als KBr-Preßling vermessen.

5.5. Analysen

Die C/H/N-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für anorganische Chemie durchgeführt. Da alle zugeführten Substanzen sehr hydrolyseempfindlich waren, traten wegen unzureichender Schutzmaßnahmen (Inertgasatmosphäre!) oft große Fehler auf.

Die Chlorid-Analyse der Hydrolysate wurde entweder potentiometrisch mittels Titrigraph oder durch Rücktitration nach Volhard durchgeführt.

Der Wasserstoffgenalt von hydridischen Verbindungen wurde volumetrisch mittels einer automatisch arbeitenden Töplerpumpe der Firma Ströhlein bestimmt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarrohrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

5.6. Ausgangsverbindungen

5.6.1. Handelspräparate

Neben den in den Chemikalienausgaben des Anorg. und des Org. Chem. Institutes erhältlichen Chemikalien wurden die folgenden Handelspräparate verwendet:

2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, Diisopropylamin, Dimethylamin, Hexamethyldisilylamin, $^{n}BuLi$, $^{t}BuLi$, $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH_4$, wasserfeies $BeCl_2$, metallisches Berylliumpulver und HCl-Gas, der Firmen Merck-Schuchard Darmstadt, Metallgesellschaft Frankfurt, Fluka Neu-Ulm und BASF Ludwigshafen.

5.6.2. Literaturpräparate

Die fogenden Praparate, die bereits in der Literatur beschrieben sind, wurden zum Teil nach abgewandelten Vorschriften, z.T. nach neuen Verfahren erhalten:

5.6.2.1. Berylliumchlorid-Etherat

Beryllimchlorid-Etherat wurde nach der fogenden, abgeanderten Vorschrift von N.Y. Turova, A.V. Noveselova und K.N. Semenenko dargestellt [37].

Allgemeine Vorschrift:

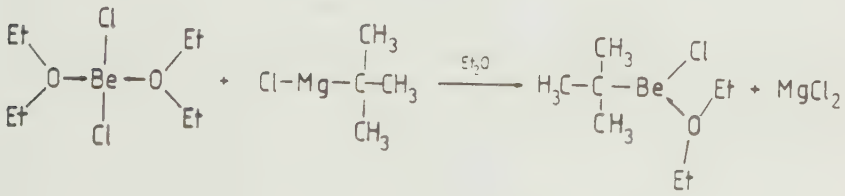
2.20 g (240 mmol) Be-Pulver wurden in 250 ml Ether suspendiert. Unter Wasserkuhlung wurde durch die Suspension solange uber konz. H_2SO_4 getrocknetes HCl-Gas geleitet, bis die Berylliumflitter weitgehend aufgelöst waren. Während des Durchleitens erhitzte sich die Reaktionsmischung selbstständig bis zum Rück-

fluß. Gegen Ende der Reaktion wurde die Reaktionsmischung durch Erwärmen des Wasserbades am Rückfluß gehalten. Zum Schluß wurde Stickstoff durch die Reaktionsmischun geblasen, um freies HCl zu entfernen. Nach dem Abfritten von ungelösten Bestandteilen wurde die Reaktionsmischung im Vakuum um ca 25 % eingeengt und der Gehalt an $BeCl_2$ mittels Chlorid-Titration bestimmt.

Die so erhaltene Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in Et_2O kann direkt zu den Umsetzungen verwendet werden. Ein weiteres Einengen der Stammlösung ist zu vermeiden, da sonst $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ im Verlauf der Zeit auskristallisiert.

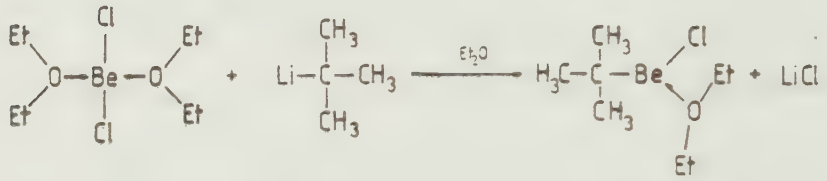
5.6.2.2. ^{t}Butylberylliumchlorid

^{t}BuBeCl wurde von Holley, Wood und Rabideau [4] bei der Umsetzung von $BeCl_2$ mit ^{t}BuMgCl nach Grignard als Nebenprodukt nach



erhalten.

^{t}Butylberylliumchlorid läßt sich wesentlich einfacher durch die Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit ^{t}BuLi in einem Hexan/Ether-Gemisch bei -78 °C nach



darstellen.

Arbeitsvorschrift:

20 ml einer 2.5 m etherischen $BeCl_2$-Lösung (50 mmol) werden in 20 ml Ether vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Hierzu tropft man innerhalb von 2 h 33 ml einer 1.5 m Lösung von ^{t}BuLi (50 mmol) in Hexan. Die Reaktionsmischung wird noch 2 h bei -78 °C nachgerührt und dann über Nacht langsam aufgetaut. Nach dem Abfritten vom LiCl (2.09 g) wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand (8.80 g) im Vakuum (5.2×10^{-2} Torr) bei 75 °C Ölbadtemperatur sublimiert. Ausbeute: 6.85 g (78 %)

NMR-Daten:

δ ^{1}H: 0.92 (t), 1.17 (s), 3.71 (q)

Integration: ber. 1.00 : 2.25 : 1.50

gef. 1.00 : 2.22 : 1.52

$\delta^{13}C$: 13.63 (q), 32.26 (q), 67.22 (t) ppm, Quart. C-Atom nicht sichtbar.

$\delta^{9}Be$: 6.16 ppm, h(1/2) 100 Hz

Analyse: $C_8H_{19}BeClO$ (175.73)

Ber. C 54.67 H 10.92 Cl 20.17
Gef. C 53.86 H 9.88 Cl 20.09

5.6.2.3. Darstellung der Lithiumamide

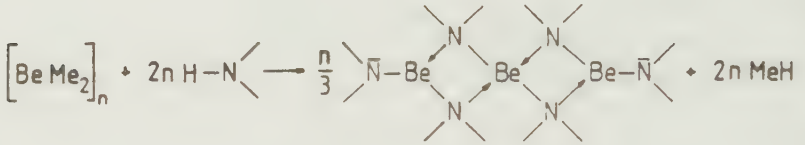
Alle Lithiumamide wurden vor ihrer Verwendung frisch hergestellt und als Suspension in Hexan eingesetzt. Während des Zutropfens wurde die Suspension im Tropftrichter mittels Rührfisch und Magnetrührer aufgerührt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Lithiumamiden:
20 mmol des Amins werden in 20 ml Hexan gelöst und in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Hierzu werden bei Kühlung mit kaltem Wasser 20 mmol (12.8 ml) einer 1.56 M Lösung von ^{n}BuLi in Hexan innerhalb 1 h zugetropft, wobei durch den Hg-Blubberer BuH entweicht. Nach Beendigung des Zutropfens wird die Reaktionsmischung wird die Reaktionsmischung so lange unter Rückfluß erhitzt, bis kein BuH mehr entweicht.

So erhaltene Suspensionen wurden unmittelbar weiter umgesetzt.

5.6.2.4. Darstellung von trimeren Bis(dimethylamino)-beryllium

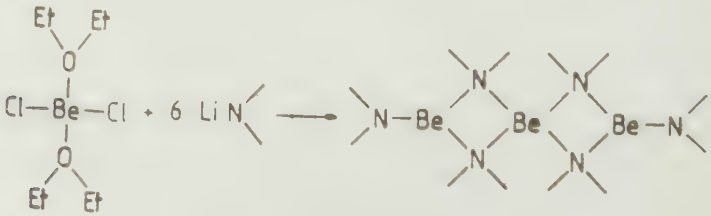
Bisher ist in der Literatur zur Darstellung von $(Be(NMe_2)_2)_3$ nur die Umsetzung von Dimethylberyllium mit Dimethylamin



beschrieben [5]. Da die Darstellung von $BeMe_2$ jedoch sehr aufwendig ist, wurde $Be(NMe)_2$ nach den beiden folgenden, wesentlich einfacheren Methoden erhalten.

5.6.2.4.1. Darstellung aus $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und $LiNMe_2$

Dieser Weg wurde gewählt, um eine homogene Reaktionsführung zu haben, da $LiNMe_2$ in einem Ether-Hexan-Gemisch gering löslich ist, und die Umsetzung damit problemlos durchführbar sein sollte.



Zu 25.65 ml (40 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^{n}BuLi in Hexan wurden 3 ml (46 mmol) mit Na getrocknetes $HNMe_2$ bei -78 °C einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb 2 h auf RT gebracht und 1 h gerührt, wobei ein Entweichen des $HNMe_2$ durch einen Trockeneiskühler verhindert wurde. Danach wurde der Trockeneiskühler gegen einen Normalkühler ausgetauscht, und die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß gekocht, bis keine BuH-Entwicklung mehr beobachtbar war. Zu dieser auf RT abgekühlten Suspension wurden 4.5 ml (20 mmol) einer 4.5 M Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in 10 ml Ether innerhalb von 1 h getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde auf RT abgekühlt, vom Unlöslichen (1.68 g, 99 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bliegen 1.86 g eines braunen Feststoffes. Dieser wurde im Vakuum bei 85 °C/0.01 Torr sublimiert. Ausbeute: 1.26 g (65 % für $(Be(NMe_2)_2)_3$). Schmp. 68 °C.

Analyse: $C_{12}H_{36}Be_3N_6$ (291.57)

Ber.: C 49.43 H 12.47 N 28.83

Gef.: C 50.83 H 13.45 N 28.05

NMR-Daten: (alle in C_6D_6)

δ ^{1}H: 2.30 (s), 2.91 (s) ppm

Intergration: ber. 1 : 2

gef. 1 : 2.1

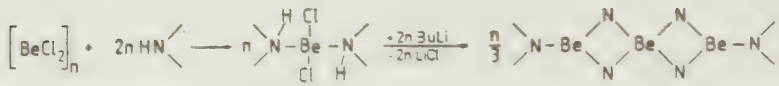
δ ^{13}C: 42.25 (q), 43.08 (q) ppm

δ ^{9}Be: 0.52 ppm, h(1/2) 10 Hz

8.1 ppm, h(1/2) 70 Hz

5.6.2.4.2. Darstellung aus wasserfreiem $BeCl_2$, $HNMe_2$ und ^nBuLi

Um den Reaktionsweg nochmals abzukürzen wurde die direkte Darstellung aus wasserfreiem $BeCl_2$ und $HNMe_2$ über die Addukt-bildung und anschließende HCl-Eliminierung nach



versucht.

Zu 2.78 g (35 mmol) wasserfreiem $BeCl_2$ wurden 6 ml (92 mmol) mit Na getrocknetes $HNMe_2$ bei -78 °C aufkondensiert. Beim Auftauen setzte bei etwa -10 °C deutlich sichtbar die Addukt-bildung zu $BeCl_2 \cdot 2HNMe_2$ ein. Die Reaktionsmischung wurde bei RT noch 30 Min. gerührt, wobei ein Entweichen des $HNMe_2$ durch einen Trockeneiskühler verhindert wurde. Danach wurde dieser durch einen normalen Rückflußkühler ersetzt und das Addukt in 50 ml Hexan suspendiert. Zu dieser Suspension wurden bei 0 °C 44.9 ml (70 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^nBuLi in Hexan innerhalb von 2 h unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Umsetzung 2 h unter Rückfluß erhitzt, bis keine BuH-Entwicklung mehr feststellbar war. Nach dem Abkühlen auf

RT wurde vom Unlöslichen (3.23 g, 109 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein brauner Feststoff (3.28 g, 94 % für $(Be(NMe_2)_2)_3$), der bei 85 °C / 5.8 x 10^{-3} Torr sublimiert wurde. Ausbeute: 2.15 g $Be(NMe_2)_{2\ 3}$, Schmp. 68.0 - 68.5 °C.

NMR-Daten (in C_6D_6)

δ ^1H: 3.30 (s), 2.92 (s) ppm

δ ^{13}C: 42.25, 43.08 ppm

δ ^9Be: 0.52 ppm, h(1/2) 11 Hz

8.1 ppm, h(1/2) 70 Hz

5.7. Versuche zu Kapitel 4.1.

5.7.1. Darstellung von Berylliumchlorid-Diisopropylamin aus wasserfreiem Berylliumchlorid und Diisopropylamin

1.50 g (19 mmol) $BeCl_2$ wurden in einem Zweihalskolben mit 13.5 ml (100 mmol) HN^iPr_2 versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Hierbei lösten sich die groben $BeCl_2$-Kristalle auf und bildeten eine homogene graue Masse. Diese wurde vom überschüssigen HN^iPr_2 abgefrittet, mit Pentan gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.40 g (100 %), Zers.P. 65 °C.

NMR-Daten: alle als Hochtemperaturspektren bei 70 °C in C_6D_6 aufgenommen!

δ ^1H: 1.23 (d), 3.28 (sept) ppm, $^3J(H,H)$ 6.6 Hz, 5.03 (s)ppm breit

Integration: Ber. 1.0 : 2.0 : 12
Gef. 1.0 : 2.1 : 12.2

δ ^{13}C: 20.78 ppm (q), $^1J(C,H)$ 125.2 Hz, 47.93 ppm (d), $^1J(C,H)$ 142.25 Hz.

δ ^9Be: 5.84 ppm, h(1/2) 48 Hz

Analyse: $C_6H_{14}BeCl_2N$ (180.12)

Ber.	C 39.79	H 8.37	Cl 39.14	N 7.74
Gef.	C 39.22	H 8.41	Cl 39.40	N 7.83

5.7.2. Darstellung von Berylliumchlorid-Diisopropylamin aus Berylliumchlorid-Etherat und Diisopropylamin

12.5 ml (90 mmol) HN^iPr_2 wurden in 25 ml Ether vorgelegt und 10 ml einer 4.5 M etherischen $BeCl_2$-Lösung (45 mmol) innerhalb von 15 Min. zugetropft. Dabei schied sich eine schwerere, bräunliche, ölige Phase ab. Um die Reaktion zu vervollständigen wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen war noch immer die ölige, hochviskose Flüssigkeit vorhanden, aus der beim Aufbewahren im Kühlschrank keine Kristallisation eintrat.

Daraufhin wurde Ether und überschüssiges Diisopropylamin bei 20 °C im Vakuum abgezogen. Es bildete sich ein graubrauner, fester Rückstand, der bei 35 °C im Ölpumpenvakuum insgesamt 12 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Ausbeute: 18.12 g (99 %), Zers.P. 65 °C.

NMR-Daten: Hochtemperaturspektren bei 70 °C, alle in C_6D_6.

δ ^1H: 1.23 (d), 3.29 (sept) ppm, $^3J(H,H)$ 6.6 Hz, 5.05 (s) ppm breit. Intergation: Ber. 1.0 : 2.0 : 12.0

Gef. 1.0 : 1.9 : 12.1

δ ^{13}C: 20.77 ppm, $^1J(C,H)$ 125.25 Hz (q), 47.92 ppm $^1J(C,H)$ 142.25 Hz (d).

δ ^9Be: 5.85 ppm, h(1/2) 50 Hz

Analyse: $C_6H_{14}BeCl_2N$ (180.12)

Ber. C 39.79 H 8.37 Cl 39.14 N 7.74

Gef. C 39.90 H 8.45 Cl 39.05 N 7.88

5.7.3. Versuch der Darstellung von Diisopropylaminoberyllium-chlorid aus $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ und ^nBuLi

7.99 g (100 mmol) festes $BeCl_2$ wurden mit 14.1 ml (100 mmol) HN^iPr_2 versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen homogene, graue Masse wurde in 50 ml Hexan suspendiert und 66.7 ml (100 mmol) einer 1.56 M ^nBuLi-Lösung in Hexan innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gekocht, bis keine BuH-Entwicklung mehr feststellbar war. Danach wurde das LiCl (4.9 g, 116 %) abgefrittet und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 17.5 g eines gelben Öles (95 %, ber. auf $^iPr_2NBeCl$), dessen ^1H-NMR-Spektrum mehr als 35 Signale zeigte.

Destillation: (8.23 g des Rohproduktes)

Vorlauf: Sdp. bis 60 °C, 0.1 Torr, 0.83 g

Hauptlauf: Sdp. 60 - 63 °C, 0.1 Torr, 5.67 g

δ ^1H: 0.1ppm (m), 0.83 - 1.23 ppm (mind. 5 Dubletts), 1.52 ppm (m), 2.7 ppm (m), 3.7 ppm (m).

δ ^9Be: 9.9 ppm, mit Schultern bei 3.2 und 15.8 ppm.

Redestillation des Hauptlaufes

Vorlauf: Sdp. bis 61 °C, 0.1 Torr, 1.24 g

Hauptlauf: Sdp. 61 - 62 °C, 0.1 Torr, 3.25 g

NMR-Daten des Hauptlaufes:

δ ^{1}H: 0.1 ppm (m), 0.87 ppm (d), ^{3}J(H,H) 6.69 Hz, 1.04 ppm (d), ^{3}J(H,H) 6.75 Hz, 1.21 ppm (d) ^{3}J(H,H) 5.86 Hz, 1.52 ppm (m), 2.9 ppm (m), 3.7 ppm (m).

δ ^{9}Be: 10.2 ppm, mit Schulter bei 16 ppm.

Aus der Hauptfraktion kristallisierte innerhalb einiger Tage ein Feststoff aus, der abgefrittet und mit Pentan gewaschen wurde (0.72 g).
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie das der 1. Hauptfraktion, jedoch ist das Dublett bei 1.21 ppm am intensivsten.

δ ^{13}C: 14.59, 21.23, 29.74, 30.39 und 46.59 ppm

δ ^{9}Be: 1.7 ppm, h(1/2) 57 Hz; 15.4 ppm, h(1/2) 170 Hz

Alle bei diesem Versuch erhaltenen Fraktionen wie auch die Kristalle sind nur schach Chlorid-haltig.

Durch Vergleich mit später gewonnenen Daten handelt es sich hierbei um Gemische von $(^{i}Pr_2N)_2Be$, $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ und $^{i}Pr_2BeCl$.

Die 2. Hälfte des Rohproduktes wurde wurde versucht aus Pentan, Ether, Methylenchlorid und einem 1:1-Gemisch aus Pentan/Ether umzukristallisieren. Alle Versuche verliefen jedoch negativ. Weder im Gefrierschrank noch bei -78 °C kristallisierte ein Produkt aus.

5.7.4. Versuch der Darstellung von Diisopropylaminoberyllium-chlorid aus $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ und ^nBuLi bei -78 °C

4.02 g (50 mmol) $BeCl_2$ wurden mit 7.05 ml HN^iPr_2 versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen entstandene graue Masse wurde in 100 ml Pentan suspendiert und bei -78 °C mit 33.3 ml (50 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^nBuLi in Hexan innerhalb von 2 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 h bei -78 °C gerührt und über Nacht langsam aufgetaut. Die Reaktionsmischung wurde vom Niederschlag (3.24 g, noch Behaltig) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieben 6.24 g eines gelblichen Öles erhalten.

δ ^1H: 0.10 ppm (m), 0.90 ppm (m) 1.14 ppm (d) $^3J(H,H)$ 6.59 Hz, 1.17 ppm (d) $^3J(H,H)$ 6.35 Hz, 1.68 ppm (m), 3.04 ppm (sept) $^3J(H,H)$ 6.60 Hz Signale verbreitert
Intensität der Dubletts: 4 : 1.

δ ^{13}C: 14.3, 14.6, 23.9, 24.2, 29.6, 30.4, 30.7, 30.8, 45.7, 46.4

δ ^9Be: 14.9 ppm, h(1/2) 159 Hz

Das Rohprodukt wurde im Vakuum (0.01 Torr) destilliert.
Vorlauf: bis 60 °C. 1.36 g;
Hauptlauf: 60 - 65 °C, 4.23 g
Rückstand: 0.87 g

Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung von Vor-, Hauptlauf und Rückstand zeigte, daß keine Trennung eingetreten war und sie wiesen die gleichen Signale wie das Rohprodukt auf.

Da es sich um ein Gemisch handelte, wurde keine Elementaranalyse durchgeführt. Alle erhaltenen Fraktionen waren Cl-frei.

5.7.5. Versuch der Komproportionierung von $Be(N^iPr_2)_2$ mit $BeCl_2$

3.83 g (48 mmol) wasserfreies $BeCl_2$ wurden mit 10.05 g (48 mmol) frisch hergestelltem $Be(N^iPr_2)_2$ in 50 ml Hexan 48 h unter Rückfluß erhitzt. Von einer Probe wurde das Hexan abgezogen und das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigten sich nur 2 Signale bei δ = 1.09 (d) und 2.92 (sept) ppm, die für $Be(N^iPr_2)_2$ charakteristisch sind. Die Reaktionslösung ist Cl-frei.

Der Versuch wurde dann im Ultraschallbad fortgeführt, um die Oberfläche der $BeCl_2$-Kristalle reaktiver zu gestalten. Zuerst wurde 20 Min. beschallt, wobei es zum Rückflußkochen des Hexans kam. Danach wurde insgesamt 10 mal alle 30 Min. für jeweils 10 Min. beschallt. ^{1}H-NMR-Spektren zeigten jedoch keine Umsetzung an. Aus der Reaktionsmischung ließen sich die gesamten 3.83 g $BeCl_2$ abfritten, das Lösungsmittel war völlig Cl-frei.

5.7.6. Versuch der Komproportionierung von $Be(N^iPr_2)_2$ mit $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$

3.14 g (15 mmol) $Be(N^iPr_2)_2$ wurden mit 6 ml 2.5 M (15 mmol) $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung in 25 ml Ether 24 h unter Rückfluß erhitzt. In einer eingeengten Probe der Reaktionslösung waren ^{9}Be-NMR-

spektroskopisch nur das Signal für $(^{i}Pr_2N)_2Be$ (δ = 12.7 ppm, h(1/2) 290 Hz) und für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ (δ = 1.15 ppm, h(1/2) 7 Hz) sichtbar.

5.7.7. Darstellung von Diisopropylaminoberylliumchlorid aus $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und $LiN^{i}Pr_2$

16.8 ml (50 mmol) einer 2.98 M Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in Ether wurde mit 20 ml Ether verdünnt vorgelegt. Hierzu wurde unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 h die Suspension von 50 mmol $LiN^{i}Pr_2$ in 50 ml Hexan getropft. Nach 16 h Rühren wurde vom Unlöslichen (2.11 g, 99 % für LiCl) abgefrittet und das Lösungsmittel vom Filtrat abgezogen. Zurück blieb ein farbloses, hochviskoses Öl (7.85 g, 108 % für $^{i}Pr_2NBeCl$).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab die folgenden Signale:

δ ^{1}H: 1.20 (d), 3.06 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz, für $^{i}Pr_2NBeCl$
1.06 8d), 2.92 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.35 Hz, für $(^{i}Pr_2N)_2Be$
Die quantitative Auswertung der Integrale der beiden Dubletts ergab unter Berücksichtigung der Protonenzahlen ein Produktverhältnis von 10.5 : 1.0.

δ ^{9}Be: 9.35 ppm, mit Schulter bei 12.9 ppm.

Das Rohprodukt wurde im Vakuum (0.01 Torr) destilliert.
Vorlauf: - 78 °C, 1.58 g, farbloses Öl.
Hauptlauf: Festkörperdestillation mit starkem Fohnen, - 85 °C, wachsartige, weiße Kristalle vom Schmp. 72 °C.

NMR-Untersuchung des Vorlaufes:

δ ^{1}H: 1.09 ppm (d), 2.92 ppm (sept), ^{3}J(H,H) 6.35 Hz.

δ ^{13}C: 26.10 (q), 47.33 (d) ppm

δ ^{9}Be: 12.7 ppm, h(1/2) 285 Hz.

Aus den Daten ergibt sich, daß es sich dabei um $Be(N^{i}Pr_2)_2$ handelt.

NMR-Untersuchung des Hauptlaufes

δ ^{1}H: 1.2 ppm (d), 3.06 ppm (sept), ^{3}J(H,H) 6.35 Hz.

δ ^{13}C: 23.77, 45.84 ppm

δ ^{9}Be: 10.7 ppm, h(1/2) 82 Hz

δ ^{14}N: -183 ppm

Elementaranylyse: $C_6H_{14}BeClN$ (144.65)

Ber.: C 49.82 H 9.76 Cl 24.51 N 9.68

Gef.: C 48.65 H 9.78 Cl 23.93 N 9.65

Molmasse: 286, kryoskopisch in Cyclohexan

5.7.8. Darstellung von Diisopropylaminoberylliumchlorid aus $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und $LiN^{i}Pr_2$ bei 0 °C

16.8 ml (50 mmol) einer 2.98 M Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in Ether wurde mit 25 ml Ether verdünnt vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurde unter kräftigem Rühren 50 mmol einer frisch zubereiteten Suspension von $LiN^{i}Pr_2$ in 75 ml Hexan innerhalb von 3 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 h bei 0 °C nachgerührt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht. Unlösliches (2.05 g, 97 % für LiCl) wurde abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb ein gelblichbrauner Feststoff (7.42 g, 103 % für $^{i}Pr_2NBeCl$).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen für $^{i}Pr_2NBeCl$ bei δ = 1.20 ppm (d) und 3.06 ppm (sept) $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz, Signale geringer Intensität bei δ = 1.12 (t) und 3.39 (q) ppm, $^{3}J(H,H)$ 7.08 Hz, die für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ charakteristisch sind.

Das Rohprodukt wurde sublimiert. Bei 95 °C / 5.2 x 10^{-3} Torr wurden farblose, wachsartige Kristalle vom Schmelzpunkt 72 °C erhalten. Ausbeute: 6.62 g (86 % für $^{i}Pr_2NBeCl$).

NMR-Daten (C_6D_6):

δ ^{1}H: 1.20 (d), 3.06 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz

δ ^{13}C: 23.77 ppm (CH_3) $^{1}J(C,H)$ 128 Hz, (q),
45.84 ppm (CH) $^{1}J(C,H)$ 208 Hz, (d)

δ ^{9}Be: 10.7 ppm, h(1/2) 82 Hz

δ ^{14}N: -183 ppm

Molmasse: 286, kryoskopisch in Cyclohexan
288, massenspeltrometrisch. Das gemessene Isotopenmuster stimmt sehr gut mit dem gerechneten Muster überein, siehe Kapitel 4.1.3.1.4.4. S.27.

Analyse: $C_6H_{14}BeClN$ (144.65)

Ber.: C 49.82 H 9.76 Cl 24.51 N 9.68

Gef.: C 48.42 H 9.55 Cl 24.27 N 9.77

5.7.9. Umsetzung $BeCl_2 \cdot HN^iPr_2$ mit ^nBuLi und HN^iPr_2

2.05 g (26 mmol) wasserfreies $BeCl_2$ wurden mit 7.45 ml (0.53 mmol) HN^iPr_2 versetzt und 2 h bis zum Rückflußkochen des Amines erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 50 ml Hexan suspendiert und unter Eiskühlung 16.8 ml (26 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^nBuLi in Hexan innerhalb von 2 h zugetropft. Hierbei änderte sich die Farbe der Suspension von grau auf weiß. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, bis keine BuH-Entwicklung mehr beobachtbar war. Bereits beim Abkühlen bildeten sich an der Kolbenwand farblose Nadeln. Die Reaktionslösung wurde vom Unlöslichen (1.11 g, 105 % für LiCl, 3 mal mit je 10 ml Hexan gewaschen) abgefrittet und im Vakuum auf ca. 30 ml eingeengt, wobei sich wiederum farblose Nadeln bildeten. Die Kristallisation wurde im Kühlschrank über Nacht vervollständigt und die entstandenen Nadeln zügig abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.18 g, 68 % für $^iPr_2NBeCl$ HN^iPr_2), Schmelzpunkt: 65 °C unter Zersetzung.

NMR-Daten

δ ^1H: 0.80 ppm, $^3J(H,H)$ 6.35 Hz, 1.09 ppm, $^3J(H,H)$ 6.35 Hz, 1.35 ppm, $^3J(H,H)$ 6.60 Hz,
Intergration: 1 : 1 : 2

δ ^{13}C: 20.73, 21.32, 25.80, 46.96 und 47.27 ppm.

δ ^9Be: 9.70 ppm, h(1/2) 70 Hz

Elementaranalyse $C_{12}H_{29}BeClN_2$ (245.84)

Ber.: C 58.63 H 11.89 Cl 14.42 N 11.39

Gef.: C 59.19 H 12.43 Cl 14.33 N 10.75

5.7.10. Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit $HN^{i}Pr_2$

In einem ausgeheizten und mit über P_2O_5 getrocknetem Argon gespülten NMR-Rohr wurden 208.4 mg (1.44 mmol) frisch sublimiertes $^{i}Pr_2NBeCl$ eingewogen und in über Na destillierten C_6D_6 gelöst. Nach Aufnahme des Kontrollspektrums wurde die Probe mit 0.20 ml (1.44 mmol) $HN^{i}Pr_2$ versetzt. Hiervon wurden nach 30 Min., 210 Min und 68 h die ^{1}H-NMR-Spektren, sowie nach 68 h auch das ^{13}C ^{1}H -NMR-Spektrum aufgenommen.

Siehe Seite 35, 36.

NMR-Daten: (C_6D_6

Spektrum 1: $^{i}Pr_2NBeCl$

δ ^{1}H: 1.18 (d), 2.04 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz

Spektrum 2: $^{i}Pr_2NBeCl$ + $HN^{i}Pr_2$

δ ^{1}H: 0.96 (d), 2.79 (sept) $^{3}J(H,H)$ 7.10 Hz,
1.18 (d) 3.04 (sept) $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz

Spektrum 3: 210 Min. nach Zusammengabe

δ ^{1}H: zusätzlich zu den Signalen aus Spektrum 2:
0.80 (d) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.35 Hz, 1.09 (d) $^{3}J(H,H)$ 6.35 Hz
1.35 (d) $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz. Dem Signal bei δ = 3.04 ppm ist ein weiteres Septett bei δ = 3.09 ppm mit sehr geringer Intensität überlagert.
Intensität der Signale (nur Dubletts)
2.0 : 16.8 : 1.0 : 14.8 : 1.1

Spektrum 4: 68 h nach Zusammengabe

δ ^{1}H: Es sind die gleichen Signale wie in Spektrum 3 vorhanden. Die Intensität der Signale bei δ = 0.90, 0.96, 1.09, 1.18 und 1.35 ppm steht jetzt im Verhältnis von 1.0 : 4.1 : 1.5 : 3.1 : 2.8.

δ ^{13}C: 20.73, 21.32, 23.69, 23.78, 25.80, 45.46, 45.50, 46.96 und 47.27 ppm (Zuordnung siehe S. 36).

5.7.11. Darstellung von $Be(N^iPr_2)_2$ aus wasserfreiem $BeCl_2$ und LiN^iPr_2

1.99 g (25 mmol) wasserfreies $BeCl_2$ werden mit 6.9 ml (50 mmol) HN^iPr_2 versetzt und und unter Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die entstandene homogene, graue Masse in 25 ml Hexan suspendiert. Hierzu wurden 32.1 ml (50 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^{n}BuLi in Hexan innerhalb 1 h bei Raumtemperatur getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt, bis keine BuH-Entwicklung mehr beobachtbar war. Nach Abkühlen auf RT wurde vom Unlöslichen (1.95 g, 92 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Hexan im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 4.61 g eines braunen Öles (88 % für $Be(N^iPr_2)_2$) das im Vakuum destilliert wurde. Sdp.: 78 ^{o}C/0.01 Torr, Ausbeute: 4.08 g (78 % für $Be(N^iPr_2)_2$).

Molmasse: 209.4 (rechnerisch), 206 (kryosk. in Cyclohexan)
209 (massenspektrometrisch)

Analyse: $C_{12}H_{28}BeN_2$ (209.4)

Ber.: C 68.84 H 13.51 N 13.38

Gef.: C 67.29 H 13.31 N 13.26

NMR-Daten:

δ ^{1}H: 1.06 (d), 2.92 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.35 Hz

δ ^{13}C: 26.10, 37.33 ppm

δ ^{9}Be: 12.7 ppm, h(1/2) 288 Hz

δ ^{14}N: -280 ppm

5.7.12. Dimerisierung von $Be(N^iPr_2)_2$

2.09 g (10 mmol) $Be(N^iPr_2)_2$ läßt man 2 Wochen in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkrohr stehen. In dieser Zeit verfestigt sich die farblose Flüssigkeit unter leichter Gelbfärbung. Der entstehende Kristall wird mit kaltem Pentan gewaschen und kann aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.96 g (94 % für $(Be(N^iPr_2)_2)_2$), Schmp.: 96 -96.5 °C.

Analyse: $C_{24}H_{28}Be_2N_4$ (418.4)

Ber.: C 68.84 H 13.51 N 13.38

Gef.: C 67.02 H 13.22 N 13.18

NMR-Daten:

δ ^{1}H: 1.41 (d), 3.38 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.59 ppm
1.57 (d), 4.00 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 7.09 ppm

δ ^{13}C: 24.03, 28.36, 47.59, 49.01 ppm

δ ^{9}Be: 9.35 ppm, h(1/2) 106 Hz

5.8. Versuche zu Kapitel 4.2.

5.8.1 Umsetzungen mit LiN^iPr_2

Für die Umsetzungen von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit LiN^iPr_2 bei RT und 0 °C siehe Seite 38 ff.

5.8.2.Umsetzungen mit LiTMP

5.8.2.1. Umsetzung von $BeCl_2$ $2Et_2O$ mit LiTMP bei 0 °C

Zu 15.4 ml (55 mmol) einer 3.57 M Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in 25 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren und Eiskühlung bei 0 °C eine frisch hergestellte Suspension von 8.10g (55 mmol) LiTMP in 50 ml Hexan innerhalb von 90 Min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf RT gebracht. Danach wurde vom Unlöslichen (2.33 g, 100 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein braunes, viskoses Öl (10.43 g) das destilliert wurde. Ausbeute (HL) 4.69 g (72 % für $(TMP)_2Be$), Sdp. 106°C / 0.1 Torr, Cl-frei.

Analyse: $C_{18}H_{36}BeN_2$ (289.51)

Ber.: C 74.68 H 12.53 N 9.68

Gef.: C 72.54 H 12.11 N 9.27

NMR-Daten: (in C_6D_6)

δ ^1H: 1.31 (s), 1.62 (m) ppm

δ ^{13}C: 19.1, 34.4, 39.8, 50.4 ppm

δ ^9Be: 15.3 ppm, h(1/2) 230 Hz

Vorlauf: 1.54 g, bis 106 °C / 0.1 Torr, Cl-frei.
Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß es sich hierbei neben einigen nicht identifizierten Produkten (> 5 %) hauptsächlich ebenfalls um $(TMP)_2Be$ handelt.
δ ^1H: 1.31 (s), 1.62 (m) ppm
δ ^9Be: 15.3 ppm, h(1/2) 235 Hz

Rückstand: 3.22 g (93 % für 22.5 mmol $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$), dunkelbraun, honigartig.
Die Cl-Analyse ergab einen Gehalt von 86 % für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$.
Im ^9Be-NMR-Spektrum ist als einziges Siganl das für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ bei δ = 1.15 ppm, h(1/2) 10 Hz sichtbar.

5.8.2.2. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit LiTMP bei -78 °C

Zu 14.0 ml (50 mmol) einer 3.57 M Lösung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ in 25 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren eine Suspension von 7.36 g (50 mmol) LiTMP in 50 ml Hexan bei -78 °C innerhalb von 3 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 h bei -78 °C gerührt und dann langsam über Nacht aufgetaut. Danach wurde vom Unlöslichen (2.10 g, 99 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein viskoses, braunes Öl, das über Nacht wachsartig fest wurde, sich aber bereits beim "in die Hand nehmen" wieder verflüssigte (10.78 g).

Die ^1H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigte 2 Singuletts bei δ = 1.16 und 1.28 ppm im Integrationsverhältnis 3 : 1, neben 2 überlagerten Multipletts bei 1.36

und 1.59 ppm (jeweils Mitte), neben einigen Verunreinigungen. Unter Berücksichtigung des Protonenverhältnisses der Methyl-Gruppen von $(TMP)_2Be$ und TMP-Be-OEt von 24 : 12 ergibt sich daraus eine Produktverteilung von 15 % $(TMP)_2Be$ und 85 % TMP-Be-OEt.

Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausbeute: (HL) 7.38 g
Sdp. 68 °C / 0.1 Torr.

NMR-Daten des Hauptlaufes: (alle in C_6D_6)

δ ^1H: 1.08 (t), 3.79 (q) ppm, $^3J(H,H)$ 7.08 Hz, (EtO-Gruppe von TMPBeOEt)

1.16 (s), 1.36 (m) ppm, (TMP-Gruppe von TMPBeOEt)

1.28 (s), 1.59 (m) ppm, (TMP-Gruppe von $(TMP)_2Be$)

δ ^{13}C: 17.63*, 17.87, 31.18, 36.81, 52.30, 61.15* ppm für TMPBeOEt, die EtO-Gruppe ist mit "*" gekennzeichnet.
19.07, 43.31, 39.85, 50.33 ppm für $(TMP)_2Be$.
Zur genauen Zuordnung siehe Seite 50 ff.

^9Be: 7.7 ppm, h(1/2) 40 Hz, für TMPBeOEt
15.3 ppm, h(1/2) 230 Hz, für $(TMP)_2Be$

δ ^{14}N: -112 ppm, für TMPBeOEt, das Signal für $(TMP)_2$ ist nicht sichtbar.

Da es sich um ein Gemisch aus 2 Produkten handelte, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet!

Das Destillat ist qualitativ schwach Cl-haltig. Die potentiometrische Titration ergab jedoch nur einen Gehalt von 0.6 % als wie er für TMPBeCl erwartet wird.

Vorlauf: 1.33 g, bis 68 °C / 0.1 Torr
Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte neben den Signalen wie im Hauptlauf nur noch ein weiteres Singulett bei δ = 1.05 ppm für TMPH, Integration der Singuletts: 9 : 3 : 1.

Rückstand: 0.98 g, dunkelbraun, harzartig.
Im ^{9}Be-NMR-Spektrum ist ein Signal bei δ = 1.15 ppm, h(1/2) 8 Hz sichtbar, das für $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ charakteristisch ist.

Im in die Kühlfalle (-196 °C) abgezogenen Lösungsmittel wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch EtCl (δ = 1.48 (t), 3.57 (q) ppm, durch Vergleich mit den Literaturdaten [37] nachgewiesen.

Der Hauptlauf wurde redestilliert.
Vorlauf: 0.72 g, Sdp.: bis 68 °C / 0.1 Torr
Hauptlauf: 6.27 g. Sdp.: 68 °C / 0.1 Torr
Rückstand: 0.24 g

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß keine Auftrennung in die Produkte TMPBeOET und $(TMP)_2Be$ erfolgt ist. Auch das Produktverhältnis ist gleich geblieben. Die NMR-Daten sind mit denen der 1. Destillation identisch (siehe dort). Lediglich der Hauptlauf weist keinen Cl-Gehalt mehr auf.

5.8.2.3. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit LiTMP bei -100 °C

13.3 ml (50 mmol) einer 3.75 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung wurden mit 50 ml Ether verdünnt und mit Pentan/fl.N_2 auf -100 °C gekühlt. Hierzu würde unter kräftigem Rühren die Suspension von 7.36 g LiTMP in 55 ml Pentan/Hexan innerhalb von 3 h getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 3 h bei -100 °C gerührt und dann innerhalb von 3 h auf -78 °C erwärmt. Danach wurde über Nacht unter Rühren langsam auf RT aufgetaut. Danach wurde vom Unlöslichen (2.08 g, 98 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 10.43 g eines leicht bräunlichen Feststoffes.

NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes:

δ ^{1}H: 1.08 (t), 1.16 (s), 3.79 (q) ppm, ^{3}J(H,H) 7.08 Hz (TMPBeOEt)
1.30 (s), 1.64 (m) ppm, (TMPBeCl)
Intergration der Singuletts: 20.2 : 1;
Unter Berücksichtigung des Protonenverhältnisses der Me-Gruppen ergiebt sich daraus ein Produktverhältnis von 95 % TMPBeCl und 5 % TMPBeOEt.

δ ^{13}C: 17.63, 17.87, 31.18, 36.81, 52.30, 61.15 ppm (TMPBeOEt)
19.13, 34.36, 39.85, 50.38 ppm TMPBeCl

δ ^{9}Be: 9.4 ppm, n(1/2) 60 Hz.

Das Rohprodukt wurde im Vakuum bei 110 °C / 6.0 x 10^{-3} Torr sublimiert. Ausbeute: 6.84 g (74 % für TMPBeCl), Schmp. 105 - 107 °C.

Analyse: $C_9H_{18}BeClN$ (184.74)

Ber.: C 58.31 H 9.84 Cl 19.19 N 7.58

Gef.: C 56.47 H 9.05 Cl 19.08 N 6.95

Molmasse: 366 (kryoskopisch in Cyclohexan)

369 (massenspektrometrisch, Isotopenmuster siehe Seite 58)

NMR-Daten: (alle in C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.30 (s), 1.64 (m) ppm

δ ^{13}C: 19.13 (d), 34.36 (q), 39.85 (d), 50.38 (s) ppm

δ ^{9}Be: 9.4 ppm, h(1/2) 60 Hz

δ ^{14}N: -134 ppm

5.8.3. Umsetzungen mit $LiN(^tBu)(SiMe_3)$

5.8.3.1. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ und $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ bei 0 °C

Zu 13.3 ml (50 mmol) einer 3.75 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ - Lösung in 30 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren und Eiskühlung bei 0 °C eine Suspension von 6.66 g $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ in 50 ml Hexan innerhalb von 2 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C gerührt und dann bei RT vom Unlöslichen (2.02 g, 95 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 14.79 g eines hochviskosen Öles.

^1H-NMR-Daten (C_6D_6)

0.22 (s), 1.32 (s) ppm, für $[(^tBu)(SiMe_3)N]_2Be$

0.16 (s), 1.23 (s), 1.15 (t), 2.78 (q) ppm, $^3J(H,H)$ 7.06 Hz für $(^tBu)(SiMe_3)NBeOEt$

(weitere, schwache Signale zeigen kleinere Verunreinigungen an).

Das Rohprodukt wurde destilliert.

Vorlauf: 1.21 g, bis 106 °C / 5.3×10^{-3} Torr

Hauptlauf: 11.31 g. 106 - 108 °C / 5.3×10^{-3} Torr

Rückstand: 2.04 g

NMR-Daten des Hauptlaufes: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.22 (s), 1.32 (s) ppm,

δ ^{13}C: 3.30 (q), 35.60 (q), 51.67 (s) ppm

δ ^9Be: 15.1 ppm, h(1/2) 259 Hz.

Auf Grund von Sdp und NMR-Daten wurde der Hauptlauf als $[(^tBu)(SiMe_3)N]_2Be$ eindeutig identifiziert.

5.8.3.2. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ bei -78 °C

Zu 13.3 ml (50 mmol) einer 3.75 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ Lösung in 50 ml Ether wurden unter kräftigem Rühren bei - 78 °C eine Suspension von 6.66 g (50 mmol) $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ in 75 ml Hexan innerhalb von 3 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 h bei -78 °C gerührt und dann über Nacht langsam auf RT gebracht. Danach wurde vom Unlöslichen (2.16 g, 102 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 8.02 g eines hochviskosen Öles.

^1H-NMR-Daten: (C_6D_6)

0.22 (s), 1.32 (s) ppm, für $[(^tBu)(SiMe_3)N]_2Be$

0.16 (s), 1.23 (s), 1.15 (t), 2.79 (q) ppm, für $(^tBu)(SiMe_3)NBeOEt$

0.25 (s), 1.29 (s) ppm, für $(^tBu)(SiMe_3)NBeCl$

Die quantitative Auswertung der Integrale ergab unter Berücksichtigung der Protonenzahlen ein Produktverhältnis von 1 : 4 : 4.

Das Rohprodukt wurde destilliert:

Vorlauf: 0.98 g, bis 108 °C / 5.2×10^{-3} Torr

Hauptlauf: 7.03 g, wurde als Festkörperdestillat durch "hinüberföhnen" gewonnen

Rückstand: 0.83 g, ^9Be-NMR-spektroskopisch noch $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ nachweisbar

NMR-Daten: (C_6D_6)

Vorlauf: δ ^{1}H: 0.22 (s), 1.32 (s) ppm

δ ^{9}Be: 15.1 ppm, h(1/2) 260 Hz

Die Daten sind charakteristisch für $[(^tBu)(SiMe_3)N]_2Be$

Hauptlauf: δ ^{1}H: 0.16 (s), 1.23 (s), 1.15 (t) 2.79 (q)

0.25 (s), 1.29 (s)

0.22 (s), 1.32 (s)

Die quantitative Auswertung der Integrale ergab unter Berücksichtigung der Protonenzahlen eine Produktverteilung von B:C:A von 9:12:1.

Redestillation des Hauptlaufes mit "Fiffi":
Bei 130 °C Ölbadtemp. / 4.8 x 10^{-3}Torr konnte das Produktgemisch nicht getrennt werden. Sowohl Destillat wie Rückstand enthielten A, B und C in nahezu unveränderter Zusammensetzung.

5.8.3.3. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ bei -100°C

Zu 13.3 ml (50 mmol) einer 3.75 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung in 50 ml Ether wurden unter kräftigem Rühren bei -100 °C eine Suspension von 6.66 g (50 mmol) $LiN(^tBu)(SiMe_3)$ in 75 ml Hexan/Pentan innerhalb von 5 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde zuerst 3 h bei -100 °C, dann 2 h bei -78 °C gerührt und über Nacht langsam auf RT gebracht. Nach dem Abfritten vom Unlöslichen (1.97 g, 93 % für LiCl) wurde vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Rohaus-

ausbeute: 8.43 g eines gelblichen, wachsartigen Feststoffes. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte die Signale für B und C im Produktverhältnis von 1 : 1.8

Das Rohprodukt wurde vorsichtig sublimiert.
125 °C Ölbadtemperatur / 4.9 x 10^{-3} Torr,
Ausbeute: 3.42 g (36 % für (^{t}Bu)($SiMe_3$)NBeCl

Elementaranalyse: $C_7H_{18}BeClNSi$ (188.81)
Ber.: C 44.53 H 9.63 Cl 18.78 N 7.42
Gef.: C 43.92 H 9.05 Cl 18.54 N 6.86

Molmasse: 375, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: (C_6D_6)
δ ^{1}H: 0.25 (s), 1.29 (s) ppm
δ ^{13}C: 4.40 (q), 35.77 (q), 51.52 (s) ppm
δ ^{9}Be: 11.63 ppm, h(1/2) 90 Hz

5.8.4. Umsetzungen mit $LiN(SiMe_3)_2$

5.8.4.1. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(SiMe_3)_2$

Zu 6.38 ml (25 mmol) einer 3.92 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung in 25 ml Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung bei 0 °C eine Suspension von 4.18 g (25 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ in 25 ml Hexan innerhalb von 1 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt, vom Unlöslichen (1.06 g, 99 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Rohausbeute: 3.89 g, gelbes, viskoses Öl.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.19 (s) ppm

δ ^9Be: 12.5 ppm, h(1/2) 189 Hz

Diese Daten sind für $Be(N(SiMe_3)_2)_2$ charakteristisch.

Das Rohprodukt wurde destilliert:

Vorlauf: 0.58 g, bis 102 °C / 5.8×10^{-3} Torr

Hauptlauf: 2.98 g, 102 - 104 °C / 5.8×10^{-3} Torr

Rückstand: 0.29 g

NMR-Daten des Hauptlaufes: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.19 (s) ppm

δ ^{13}C: 3.98 (s) ppm

δ ^9Be: 12.5 ppm, h(1/2) 195 Hz

5.8.4.2. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(SiMe_3)$ bei -78 °C

Zu 6.38 ml (25 mmol) einer 3.92 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung in 30 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren bei -78 °C eine Suspension von 4.18 g (25 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ in 50 ml Hexan innerhalb von 2 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei -78 °C gerührt und über Nacht auf RT gebracht. Es wurde vom Unlöslichen (1.09 g, 102 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Rohausbeute: 3.86 g eines gelben, honigartigen Rückstandes.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.19 (s) ppm, für $((Me_3Si)_2N)_2Be$ (A)

0.42 (s), 1.41 (t), 4.31 (q) ppm, für $(Me_3Si)_2NBeOEt$ (B)

0.19 (s) ppm, für $(Me_3Si)_2NBeCl$ (C)

Die quantitative Auswertung der Integrale ergab unter Berücksichtigung der Protonenverhältnisse ein Produktverhältnis von A : B : C von 1 : 4 : 2.

Destillation:

Vorlauf: 0.65 g, bis 101 °C / 5.3 x 10^{-3} Torr

Hauptlauf: 2.91 g, 108 - 116 °C / 5.3 x 10^{-3}Torr, Festkörperdestillation mit Unterstützung durch Föhnen

Rückstand: 0.25 g

Die NMR-Spektroskopische Untersuchung ergab, daß der Vorlauf nur aus A, der Hauptlauf aus einem Gemisch von B und C bestand.

5.8.4.3. Umsetzung von $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ mit $LiN(SiMe_3)_2$ bei -100 °C

Zu 6.38 ml (25 mmol) einer 3.92 M etherischen $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$-Lösung in 50 ml Ether/Pentan (1:1) wurde unter kräftigem Rühren bei -100 °C die Suspension von 4.18 g (25 mmol) $LiN(SiMe_2)_2$ in 50 ml Hexan/Pentan (1:2) innerhalb von 3 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei -100 °C noch 2 h gerührt, dann langsam auf -78 °C erwärmt, weitere 2 h gerührt und dann langsam über Nacht auf RT gebracht. Es wurde vom Unlöslichen (1.08 g, 101 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 4.83 g eines wachsartigen, leicht gelben Feststoffes.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.42 (s), 1.41 (t), 4.31 (q) ppm, für B

0.25 (s) ppm, für C

neben einigen kleinen Signalen für LM.

Die quantitative Auswertung der Integrale ergab ein Produktverhältnis von B : C von 1.0 : 2.5.

Das Rohprodukt wurde sehr langsam fraktioniert sublimiert.

1. Fraktion: 1.24 g, 110 °C / 4.2×10^{-3} Torr

2. Fraktion: 2.18 g, 110 - 117 °C / 4.1×10^{-3} Torr

3. Fraktion: 0.61 g, 117 °C / 4.1×10^{-3} Torr

Untersuchung der 1. Fraktion

Elementaranalyse: $C_6H_{18}BeNClSi_2$ (204.89)

Ber.: C 35.17 H 8.87 Cl 17.36 N 6.84

Gef.: C 34.23 H 8.25 Cl 17.21 N 6.23

Molmasse: 406, kryoskopisch in Cyclohexan

$(Me_3Si)_2N$-Be-Cl liegt in Lösung dimer vor.

Schmp.: 147 - 149 °C

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^1H: 0.25 (s) ppm

δ ^{13}C: 4.08 (q) ppm

δ ^9Be: 6.93 ppm, h(1/2) 60 Hz

Untersuchung der 2. Fraktion

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß es sich um ein Gemisch aus B und C handelt. NMR-Daten siehe Fraktion 1, bzw. 2. Eine weitere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Untersuchung der 3. Fraktion

Elementaranalyse: $C_8H_{23}BeNOSi_2$ (214.51)

Ber.: C 44.79 H 10.83 N 6.53

Gef.: C 44.23 H 10.21 N 5.89

Molmasse: 426, kryoskopisch in Cyclohexan

$(Me_3Si)_2N$-Be-OEt liegt in Lösung dimer vor.

Schmp.: 151 -153 °C

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 0.42 (s), 1.41 (t), 4.31 (q) ppm $^{3}J(H,H)$ 6.28 Hz

Integration: Ber.: 4.5 : 1.5 : 1

Gef.: 4.7 : 1.6 : 1

δ ^{13}C: 4.96 (q), 17.47 (q), 63.15 (t) ppm

δ ^{9}Be: 9.10 ppm, h(1/2) 63 Hz

5.9. Versuche zu Kapitel 4.3.

5.9.1. Darstellung von $^{n}Bu\text{-}Be\text{-}N^{i}Pr_2$

3.18 g (22 mmol) $^{i}Pr_2NBeCl$ wurden in 25 ml Hexan gelöst und unter Rühren und Eiskühlung bei 0 °C mit 14.10 ml (22 mmol) einer 1.56 M Lösung von $^{n}BuLi$ in Hexan innerhalb 1 h tropfenweise versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde zur Vervollständigung der Reaktion die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde vom Unlöslichen (0.91 g, 98 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe, ölige Rückstand (3.58 g) wurde destilliert. Bei Sdp. 78 °C / 0.1 Torr gingen 2.49 g $^{n}BuBeN^{i}Pr_2$ (68 %) über.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{23}BeN$ (166.35)

Ber.: C 72.20 H 13.96 N 8.42

Gef.: C 71.08 H 12.41 N 7.95

Molmasse: 329, kryoskopisch in Cyclohexan

$^{n}Bu\text{-}Be\text{-}N^{i}Pr_2$ liegt in Lösung dimer vor

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.14 (d), 2.04 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz, für ^{i}Pr-Gruppen
0.14 (m), 1.17 (m), 1.67 (m) ppm, für ^{n}Bu-Gruppe
Verhältnis CH_3 : CH : ^{n}Bu
Ber.: 12 : 2 : 9 Gef.: 12 : 2 : 7.5

δ ^{13}C: 14.32, 22.24, 30.63, 45.74 ppm, Be-C ist nicht sichtbar

δ ^{9}Be: 16.6 ppm, h(1/2) 180 Hz

5.9.2. Darstellung von ^{t}Butyl(diisopropylamino)beryllium

5.9.2.1 Umsetzung von $^{i}Pr_2NBeCl$ mit ^{t}BuLi bei 0 °C

2.60 g (18 mmol) $^{i}Pr_2NBeCl$ wurden in 25 ml Hexan gelöst und unter Rühren und Eiskühlung bei 0 °C mit 12.00 ml (18 mmol) einer 1.50 M Lösung von ^{t}BuLi in Pentan innerhalb 1 h tropfenweise versetzt. Beim Zugeben fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, gleichzeitig setzte eine Gasentwicklung ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 3 h bei RT gerührt, vom Unlöslichen (0.72 g, 96 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 2.49 g eines dunkelbraunen Feststoffes, der im Vakuum sublimert wurde. Bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C und 5.3 x 10^{-3} Torr wurden 1.44 g $^{t}BuBeN^{i}Pr_2$ (48 %) erhalten, Schmp. 84 - 86 °C.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{23}BeN$ (166.35)

Ber.: C 72.20 H 13.96 N 8.42

Gef.: C 55.15 H 11.01 N 7.98

Molmasse: 331, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 0.92 (s), 1.26 (d), 3.31 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz

Verhältnis CH_3 : CH : ^{t}Bu

Ber.: 6 : 2 : 9 Gef.: 6 : 2 : 8.6

δ ^{13}C: 24.67 (q), 33.60 (q), 46.27 (d) ppm, der Be-C ist nicht sichtbar

δ ^{9}Be: 19.6 ppm, h(1/2) 190 Hz

5.9.2.2. Umsetzung von $^{i}Pr_2N$-Be-Cl mit ^{t}BuLi bei -78 ^{o}C

2.03 g (14 mmol) $^{i}Pr_2N$-Be-Cl wurden in 25 ml Pentan gelöst und unter kräftigem Rühren bei -78 ^{o}C mit 9.33 ml (14 mmol) einer 1.50 M Lösung von ^{t}BuLi in Pentan (zusätzlich mit 10 ml Pentan verdünnt) innerhalb von 2 h tropfenweise versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei -78 ^{o}C gerührt und danach innerhalb von 2 h auf RT gebracht. Es wurde vom Unlöslichen (058 g, 98 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieben 2.21 g eines hellbraunen Feststoffes zurück, der bei einer Ölbadtemperatur von 90 ^{o}C und 5.1 x 10^{-3} Torr sublimiert wurde. Ausbeute: 1.82 g farbloses ^{t}BuBeN$^{i}Pr_2$ (78 %), Schmp. 85 - 86 ^{o}C.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{23}BeN$ (166.35)

Ber.: C 72.20 H 13.96 N 8.42

Gef.: C 69.58 H 13.05 N 7.93

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 0.92 (s), 1.26 (d), 3.31 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 Hz

δ ^{13}C: 24.67, 33.60, 46.27 ppm, Be-C ist nicht sichtbar

δ ^{9}Be: 19.6 ppm, h(1/2) 190 Hz

5.9.2.3. Umsetzung von ^{t}Bu-Be-Cl·Et$_2$O mit LiN^{i}Pr$_2$

1.41 g (8 mmol) ^{t}BuBeCl·Et$_2$O wurden in 15 ml Pentan gelöst und unter kräftigem Rühren eine Suspension von 0.86 g (8 mmol) LiN^{i}Pr$_2$ in 15 ml Hexan/Pentan (1:2) innerhalb 1 h bei -78 °C zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung bei -78 °C 2 h gerührt und dann innerhalb 2 h auf RT gebracht. Es wurde vom Unlöslichen (0.33 g, 97 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende hellbraune Feststoff (1.12 g) wurde im Vakuum sublimiert. Bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C und 4.9 x 10^{-3} Torr wurden 1.01 g ^{t}BuBeN^{i}Pr$_2$ (76 %) als farbloser Feststoff vom Schmp. 84 - 86 °C erhalten.

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 0.92 (s), 1.26 (d), 3.31 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.60 Hz

δ ^{13}C: 24.67, 33,60, 46.27 ppm, Be-C ist nicht sichtbar

δ ^{9}Be: 19.6 ppm, h(1/2) 190 Hz.

5.9.3. Darstellung von ^{n}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)beryllium

2.03 g (11 mmol) TMP-Be-Cl wurden in 20 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 7.05 ml (11 mmol) einer 1.56 M Lösung von ^{n}BuLi in Hexan (zusätzlich verdünnt mit 10 ml Hexan) innerhalb von 90 Min. zugetropft, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 30 Min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT vom Unlöslichen (0.44 g, 94 % für LiCl) abgefrittet. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen und fraktionierend destilliert, wobei 1.32 g ^{n}BuBeN^{i}Pr$_2$ (58 %) vom Sdp. 98 - 104 ^{o}C / 5.9 x 10^{-3} Torr erhalten wurden.

Destillation:

Vorlauf: 0.47 g, bis 98 ^{o}C / 5.9 x 10^{-3} Torr

Hauptlauf: 1.32 g, 98 - 104 ^{o}C / 5.9 x 10^{-3} Torr, farbloses, viskoses Ö, 58 % für ^{n}Bu-Be-TMP

Rückstand: 0.18 g

Untersuchung des Hauptlaufes

Elementaranalyse: $C_{13}H_{27}BeN$ (206.42)

Ber.: C 75.67 H 13.21 N 6.79

Gef.: C 74.98 H 12.88 N 6.25

Molmasse: 410, kryoskopisch in Cyclohexan,

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.32 (s), 1.67 (m) ppm, für den TMP-Rest
0.20 (m), 1.01 (m) 1.81 (m) für den ^{n}Bu-Rest

δ ^{13}C: 19.99 (t), 35.10 (q), 40.44 (t), 50.83 (s) ppm für TMP
13.22 (q), 31.98 (t), 32.20 (t) für den ^{n}Bu-Rest, der Be-gebundene Kohlenstoff ist nicht sichtbar

δ ^9Be: 11.6 ppm, h(1/2) 145 Hz

5.9.4. Versuche zur Darstellung von ^{t}Butyl(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)beryllium

5.9.4.1. Umsetzung von $(TMP\text{-}Be\text{-}Cl)_2$ mit ^{t}BuLi bei RT

2.59 g (14 mmol) TMP-Be-Cl wurden in 30 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 9.33 ml (14 mmol) einer 1.50 M Lösung von ^{t}BuLi in Pentan (zusätzlich mit 15 ml Hexan) verdünnt) bei RT tropfenweise versetzt. An der Eintropfstelle bildete sich sofort ein weißer Niederschlag und im Blubberer setzte nach wenigen Min. eine Gasentwicklung ein. Als nach 2 h das Zutropfen beendet war, wurde die Reaktionsmischung noch 1 h gerührt, wobei keine weitere Gasentwicklung zu beobachten war. Danach wurde vom Unlöslichen (0.57 g, 96 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 1.98 g eines braunen, viskosen Öles, das sich beim Versuch der Destillation (bis 85 ^oC / 4.1 x 10^{-3} Torr) unkontrolliert zersetzte.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.07 (s), 1.11 (s), 1.21 (s), 1.30 (s) ppm

Die quantitative Auswertung der Integrals ergab ein Verhältnis von

1.0 : 1.4 : 1.8 : 7.3

δ ^{9}Be: 1 asymmetrisches Signal bei 11.9 ppm mit jeweils einer Schulter bei 8.7 und 13.5 ppm

5.9.4.2. Umsetzung von TMP-Be-Cl mit ^{t}BuLi bei 0° bzw. -78 ^{o}C

Da die Umsetzungen bei 0 und bei -78 ^{o}C genau gleich durchgeführt wurden und auch weitgehend das gleiche Ergebnis lieferten, soll nur die Umsetzung bei -78 ^{o}C eingehend beschrieben werden.

2.77 g (15 mmol) TMP-Be-Cl wurden in 40 ml Pentan gelöst. Hierzu wurden unter kräftigem Rühren bei -78 ^{o}C 10.0 ml (15 mmol) einer 1.50 M Lösung von ^{t}BuLi in Pentan (zusätzlich verdünnt mit 15 ml Pentan) innerhalb von 3 h getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung noch 2 h bei -78 ^{o}C gerührt und dann langsam auf RT gebracht. Bei einer Badtemperatur von 15 ^{o}C setzte eine kräftigere Gasentwicklung ein, als sie durch den Temperaturgradienten verursacht wird. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca 20 Min) wurde vom Unlöslichen (.61 g, 95 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 2.04 g eines gelblichen, viskosen Öles, das sich beim Versuch der Destillation im Vakuum zersetzte.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.01 (s), 1.18 (s), 1.31 (s), 1.62 (m) ppm,
die quantitative Auswertung der Integrale ergab ein
Verhältnis von
1.0 : 1.7 : 14.7 : 6.8

δ ^{13}C: 18.55, 32.22, 32.76, 33.21, 34.37, 37.75, 39.87, 50.40,
52.21 ppm. Siehe hierzu das abgeb. Spektrum S. 92!

δ ^9Be: 11.9 ppm, h(1/2) 145 Hz

5.9.4.3. Umsetzung von ^{t}Bu-Be-Cl·Et_2O mit LiTMP bei -78 °C

1.58 g (9mmol) ^{t}Bu-Be-Cl·Et_2O wurden in 20 ml Pentan gelöst und auf - 78 °C gekühlt. Hierzu wurde die Suspension von 1.32 g (9 mmol) LiTMP in 20 ml Hexan/Pentan (1:3) innerhalb von 2 h getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei -78 °C gerührt und dann langsam auf RT gebracht. Bei einer Badtemperatur von 18 °C setzte eine Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde vom Unlöslichen (0.36 g, 94 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 1.21 g eines hellbraunen Öles, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß es sich um das gleiche Hauptprodukt wie bei den vorhergegangenen Umsetzungen handelt.

NMR-Daten des Rohproduktes: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.31 (s), 1.67 (m) ppm, für d. Hauptprodukt

1.13 (t), 3.89 (q) ppm, für eine Et-Gruppierung (ca. 4 %)

1.09 (s), 1.15 (s) ppm, für Nebenprodukte (inges. ca. 6 %)

Da die Rohprodukte jeweils aus Gemischen bestanden, die weder durch Destillation noch durch Kristallisation aus Pentan, Methylenchlorid oder Toluol getrennt werden konnten, wurde auf die Elementatanalyse verzichtet.

Alle Rohprodukte waren weitestgehend Cl-frei!

5.10. Versuche zu Kapitel 4.4.

5.10.1. Umsetzung von $Be(N^iPr_2)$ mit CS_2 in CH_2Cl_2

3.77 g (18 mmol) frisch hergestelltes $Be(N^iPr_2)_2$ wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren bei RT 2.20 ml (36 mmol) CS_2, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2, innerhalb von 1 h zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung orange-rot färbte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionslösung auf ca. 10 ml eingeengt und für 3 Tage bei -20 °C aufbewahrt, ohne daß jedoch Kristallisation eintrat. Nach dem vollständigem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein orange-roter Rückstand (6.42 g), der in 10 ml Pentan gelöst wurde, aber sowohl bei -20 °C wie auch bei -78 °C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach dem vollständigem Abziehen des Pentans wurde das Rohprodukt im Vakuum sublimiert. Bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C und 5.6×10^{-3} Torr wurden 3.26 g $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ (50 %) als farbloser Feststoff vom Schmp. 138 - 139 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{28}BeN_2S_4$ (361.69)

Ber.: C 46.49 H 7.82 N 7.75 S 35.46

Gef.: C 45.98 H 7.43 N 7.11 S 35.21

Molmasse: 361, massenspektrometrisch,
Isotopenmuster siehe Kapitel 4.4.2.2.2.3. S. 358, kryoskopisch in Cyclohexan,
$Be(S_2CN^iPr_2)_2$ liegt in Lösung monomer vor.

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.35 (d), 4.59 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.62 Hz,

δ ^{13}C: 19.25 (q), 53.18 (d), 200.00 (s) ppm

δ ^{9}Be: 1.55 ppm, h(1/2) 7 Hz.

5.10.2. Umsetzung von $Be(N^iPr_2)_2$ mit CS_2 in Hexan

2.51 g (12 mmol) $Be(N^iPr_2)_2$ wurden in 25 ml Hexan gelöst, und unter Rühren und Eiskühlung bei 0 °C mit 2.81 ml (30 mmol) CS_2, gelöst in 10 ml Hexan, innerhalb von 1 h zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h gerührt, und dabei langsam auf RT gebracht. Danach wurde die Reaktionsmichung für 1 h unter Rückfluß erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung im Vakuum auf 10 ml eingeengt und bei -20 °C innerhalb von 3 Tagen zur Kristallisation gebracht. Der entstandene blaßgelbe, feinpulvrige Niederschlag wurde abgefrittet, mit -20 °C kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstants getrocknet. Ausbeute: 3.69 g, 85 % für $Be(S_2CN^iPr_2)_2$. Schmp. 137 - 139 °C.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Niederschlages ergab, daß es sich um das selbe Produkt wie bei der Umsetzung in CH_2Cl_2 handelt. Analytische Daten, siehe vorhergehendes Kapitel.

5.10.3 Versuch der Insertion von Schwefelkohlenstoff in dimeres Bis(diisopropylamino)beryllium

5.10.3.1 Umsetzung von CS_2 mit $(({}^iPr_2)_2Be)_2$ bei RT und unter Rückfluß in CH_2Cl_2

1.05 g (2.51 mmol) dimeres $({}^iPr_2N)_2Be$ wurde in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.30 ml (5.02 mmol) CS_2 in 5 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 30 Min. bei RT versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt und danach NMR-spektroskopisch untersucht.

δ ^1H: 1.41 (d), 1.57 (d), 3.38 (sept), 4.00 sept) ppm

δ ^9Be: 9.4 ppm, h(1/2) 105 Hz

Da NMR-spektroskopisch keine Umsetzung feststellbar war, wurde die Reaktionsmischung für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen auf RT aufgenommenen NMR-Spektren erbrachten die gleichen Daten wie die, die vorher aufgenommen wurden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, es blieben 1.02 g unverändertes $(({}^iPr_2N)_2Be)_2$ zurück. Im ^{13}C-NMR-Spektrum des abgezogenen Lösungsmittels konnte das unveränderte CS_2 bei δ = 192.05 (s) ppm nachgewiesen werden.

5.10.3.2. Umsetzung von $(({}^iPr_2N)_2Be)_2$ mit CS_2 in Benzol bei RT und unter Rückfluß

1.02 g (2.44 mmol) $(({}^iPr_2N)_2Be)_2$ wurden in 20 ml Benzol gelöst, und mit einer Lösung von 0.29 ml (4.88 mmol) CS_2 in 5 ml Benzol unter Rühren tropfenweise innerhalb von 15 Min.

versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt und dann NMR-spektroskopisch untersucht, wobei jedoch keine Umsetzung festgestellt werden konnte, (NMR-spektroskopische Daten siehe Seite 220).
Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 2 h unter Rückfluß erhitzt und erneut die NMR-Spektren aufgenommen, die wiederum keine Umsetzung anzeigten, worauf das Erhitzen unter Rückfluß über Nacht fortgesetzt wurde. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die NMR-Spektren aufgenommen.

δ ^{1}H: 1.35 (d), 4.59 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.62 Hz (= $Be(S_2CN^iPr_2)_2$
1.06 (d), 2.92 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.35 Hz (= $(^iPr_2N)_2Be$)
1.41 (d), 3.38 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.59 Hz
1.57 (d), 4.00 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 7.09 Hz))(= $((^iPr_2N)_2Be)_2$

Die quantitative Auswertung der Integrale ergab unter Berücksichtigung der Protonenverhältnisse, daß 50 % des $((^iPr_2N)_2Be)_2$ mit dem gesamten CS_2 abreagiert haben, und die restlichen 50 % im Gleichgewicht Monomer : Dimer = 2:1 vorlagen.

δ ^{13}C: 19.25, 53.19, 200.10 ppm (= $Be(S_2CN^iPr_2)_2$)
26.11, 47.33 ppm (= $(^iPr_2N)_2Be$)
24.04, 28.38, 47.59 49.02 ppm (= $((^iPr_2N)_2Be)_2$)

δ ^{9}Be: 1.55 ppm, h(1/2) 6 Hz (= $Be(S_2CN^iPr_2)_2$
12.7 ppm mit Schulter bei 9.3 ppm, h(1/2) 300 Hz
(= monomeres und dimeres $(^iPr_2N)_2Be$)

Nach dem Abziehen des Lösungsmittes blieben 1.36 g eines

wachsartigen, gelblichen Festkörpers zurück, der nicht weiter aufgearbeitet wurde.

5.10.4. Versuch der Insertion von CS_2 in monomeres $(TMP)_2Be$

Da die Umsetzungen in Methylenchlorid und in Toluol gleich verliefen, soll hier nur der Versuch der Umsetzung in CH_2Cl_2 beschrieben werden. Die Umsetzung in Toluol wurde vollkommen analog durchgeführt.

1.04 g (3.6 mmol) $(TMP)_2Be$ wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 0.65 ml (10.8 mmol, 50 % Überschuß) CS_2 in 5 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 30 Min. bei RT tropfenweise versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt, und dannach das ^1H- und ^9Be-NMR-Spektrum aufgenommen, aus denen jedoch keine Umsetzung ersichtlich war. Danach wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt, und nach 2 und 20 h eine Probe entnommen, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

δ ^1H: 1.28 (s), 1.57 (m) ppm

δ ^9Be: 15.3 ppm, h(1/2) 230 Hz

Die gleichen NMR-spektroskopischen Daten wurden auch erhalten, wenn 0.58 g (2.0 mmol) in 15 ml CS_2 als Lösungsmittel 64 h unter Rückfluß erhitzt wird.

5.10.5. Insertion von Schwefelkohlenstoff in trimeres Bis(dimethylamino)beryllium

1.24 g (4.25 mmol) $(Be(NMe_2)_2)_3$ wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 2.31 ml (38.25 mmol, 50% Überschuß) CS_2 in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb 30 Min. versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 1.88 g eines leicht gelblichen, feinpulvrigen Feststoffes, der im Vakuum sublimiert wurde. Bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C / 4.8 x 10^{-3} Torr wurden 1.68 g (89 % für $Me_2NCS_2Be(N_2Me_4)Be(N_2Me_4)BeS_2CNMe_2$) vom Schmp. 125 - 128 °C erhalten.

NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6)

δ ^1H: 2.53 (s), 3.39 (s) ppm, die quantitative Auswertung der Integrale erbab ein Verhältnis von 1.0 : 2.05

δ ^{13}C: 41.90 (q), 44.41 (q), 204.80 (s) ppm

δ ^9Be: 1.59 ppm, h(1/2) 15 Hz; 2.40 ppm, h(1/2) 10 Hz

Elementaranalyse $C_{14}H_{36}Be_3N_6S_4$ (443.83)

Ber.: C 37.88 H 9.18 N 18.94 S 28.89

Gef.: C 36.94 H 8.89 N 18.21 S 28.05

Molmasse 442, kryoskopisch in Cyclohexan.

5.10.6. Versuch der Umsetzung von dimeren $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ mit Schwefelkohlenstoff

Da die beiden umsetzungen in CH_2Cl_2 und in Toluol gleich verliefen, soll hier nur die Umsetzung in CH_2Cl_2 beschrieben werden.

0.94 g (3.25 mmol) $(^{i}Pr_2N\text{-}Be\text{-}Cl)_2$ wurden 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 0.59 ml (9.75 mmol, 50 % Überschuß) CS_2 versetzt. Da nach Beendigung des Zutropfens NMR-spektroskopisch noch keine Umsetzung feststellbar war, wurde die Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte jedoch keine Umsetzung an.

δ ^{1}H: 1.20 (d), 3.06 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.60 hz
δ ^{9}Be: 10.75 ppm, h(1/2) 80 Hz.

Nach Abziehen des Lösungsmittels konnten 0.95 g unverändertes $(^{i}Pr_2N\text{-}Be\text{-}Cl)_2$ zurückgewonnen werden.

5.10.7. Versuch der Umaminierung von Bis(dithiocarbaminato)-beryllium mit TMPH

1.08 g (2.99 mmol) $Be(S_2CN^{i}Pr_2)_2$ wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit 1.43 ml (7.48 mmol, 25 % Überschuß) TMPH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h unter Rückfluß erhitzt, und danach NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte keine Umaminierung festgestellt werden. Nach dem Abziehen des Lö-

sungsmittels wurden 1.98 g eines wachsartigen, hellbraunen Feststoffes isoliert, dessen Untersuchung ergab, daß es sich um ein Gemisch aus $Be(S_2CN^iPr_2)_2$ und TMPH handelt.

NMR-spektroskopische Daten: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.36 (d), 4.60 (sept) ppm, $^3J(H,H)$ 6.62 Hz für $Be(S_2CN^iPr_2)_2$

1.05 (s), 1.35 (m) ppm für TMPH

δ ^9Be: 1.55 ppm, h(1/2) 7 Hz, für $Be(S_2CN^iPr_2)_2$

5.10.8. Umsetzung von monomeren Bis(diisopropylamino)-beryllium mit Kohlendioxid

1.41 g (6.73 mmol) frisch hergestelltes $(^{i}Pr_2N)_2Be$ wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und für 1 h aus Trockeneis entwickeltes und über P_2O_5 getrocknetes CO_2 bei RT unter kräftigem Rühren eingeletet. Nach Beendigung der Gasdurchleitung wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 2.02 g eines farblosen Feststoffes, der aus 5 ml Pentan mit Kristallisation bei -20 °C umkristallisiert wurde. Hierbei wurden 1.56 g (88 % für $Be(O_2CN^{i}Pr_2)_2$ eines feinpulvrigen Kristallisates vom Schmp. 130 - 136 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{28}BeN_2O_4$ (297.45)

Ber.: C 56.53 H 9.51 N 9.42

Gef.: C 54.93 H 8.86 N 8,76

Molmasse: 293, kryoskopisch in Cyclohexan

$Be(O_2CN^{i}Pr_2)_2$ liegt in Lösung monomer vor

NMR-Daten ($CDCl_3$)

δ ^{1}H: 1.12 (d), 3.86 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.05 Hz

δ ^{13}C: 21.06 (q), 45.54 (d), 160.58 (s) ppm

δ ^{9}Be: -0.89 ppm, h(1/2) 1.0 Hz

5.10.9. Darstellung von basischem Diisoproylcarbaminato-beryllium

3.25 g (11 mmol) $Be(O_2CN^iPr_2)_2$ wurden bei einer Ölbadtemperatur von 185 °C und 3.4×10^{-3} Torr sublimiert, wobei 1.76 g $Be_4O(O_2CN^iPr_2)_6$ als farbloser Feststoff vom Schmp. 245 - 246 °C erhalten wurden.

Elementaranalyse: $C_{42}H_{84}Be_4N_6O_{13}$ (917.36)

Ber.: C 54.99 H 9.25 N 9.16

Gef.: C 53.74 H 7.93 N 8.55

Molmasse: 917, massenspektrometrisch

908, kryoskopisch in Cyclohecan

NMR-Daten: ($CDCl_3$)

δ ^1H: 1.28 (d), 3.94 (sept) ppm, $^3J(H,H)$ 6.05 Hz

quantitative Auswertung der Integrale: 6.1 : 1.0

δ ^{13}C: 21.29 (q), 45.77 (d), 162.53 (s) ppm

δ ^9Be: -0.81 ppm, h(1/2) 2.5 Hz

5.10.10. Umsetzungen von dimeren Bis(diisopropylamino)beryllium mit Kohlendioxid

5.10.10.1. Umsetzung von $((^iPr_2N)_2Be)_2$ mit CO_2 in CH_2Cl_2

1.53 g (3.65 mmol) $((^iPr_2N)_2Be)_2$ wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und für 1 h aus Trockeneis erzeugtes und über P_2O_5 ge-

trocknetes CO_2 im N_2-Trägergasstrom unter Rühren bei RT eingeleitet. Danach wurde unter weiterem Durchleiten von CO_2 die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende feste Rückstand (1.84 g) aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Durch Kristallisation bei -20 °C wurden 1.24 g $^{i}Pr_2NCO_2Be(N_2{}^{i}Pr_4)BeO_2CN^{i}Pr_2$ (67 %) als feinpulvriger Niederschlag vom Schmp. 156 - 157 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{56}Be_2N_4O_4$ (506.88)

Ber.: C 61.60 H 11.16 N 11.06 [illegible].06 O 12.63

Gef.: C 59.23 H 10.45 N 10.44 [illegible].44

Molmasse: 501, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: ($CDCl_3$)

δ ^{1}H: 1.41 (d), 3.26 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.35 Hz, für die endständige $^{i}Pr_2NCO_2$-Gruppen

1.61 (d), 4.32 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.59 Hz, für die Ring-$^{i}Pr_2N$-Gruppen

Die quantitative Auswertung der Integrale der beiden Dubletts ergab ein Verhältnis von 2.05 : 1.0, auf Grund dessen die Zuordnung vorgenommen werden konnte.

δ ^{13}C: 20.97 (q), 23.34 (q), 45.48 (d), 45.69 (d), 162.83 (s) ppm

δ ^{9}Be: -0.70 ppm, h(1/2) 1.8 Hz

5.10.10.2. Umsetzung von $(({}^{i}Pr_2N)_2Be)_2$ mit CO_2 in Toluol

0.96 g (2.29 mmol) $(({}^{i}Pr_2N)_2Be)_2$ wurden in 25 ml Toluol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Durch die Reaktionsmischung wurde 1 h aus Trockeneis entwickeltes und über P_2O_5 getrocknetes CO_2 im N_2-Trägergasstrom unter kräftigem Rühren geleitet. Nach dem Abkühlen auf 40 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 5 ml eingeengt. Bei -20 °C kristallisierten innerhalb 8 Tagen 0.97 g (71 % für $Be(O_2CN{}^{i}Pr_2)_2$) als feiner, pulvriger Niederschlag aus, der einen Schmp. von 134 - 135 °C besitzt.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{28}BeN_2O_4$ (297.45)

Ber.: C 56.53 H 9.51 N 9.42

Gef.: C 54.98 H 9.02 N 8.36

NMR-Daten: ($CDCl_3$)

δ ^{1}H: 1.12 (d), 3.86 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.05 Hz

δ ^{13}C: 21.06 (q), 45.55 (d), 160.58 (s) ppm

δ ^{9}Be: -0.89 ppm, h(1/2) 1.0 Hz

5.10.11. Darstellung von Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidincarbaminato)beryllium

1.17 g (4.04 mmol) $(TMP)_2Be$ wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und aus Trockeneis erzeugtes, über Sicapent getrocknetes CO_2 im N_2-Trägergasstrom für 2 h unter Rühren durchgeleitet. Nach

Beendigung der CO_2-Durchleitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende bräunliche, feste Rückstand (1.54 g) aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Durch Auskristallisation bei -20 °C konnten 0.97 g (71 % für $Be(O_2CTMP)_2$) eines farblosen, feinen Pulvers vom Schmp. 189 - 190 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{36}BeN_2O_4$ (377.53)

Ber.: C 63.62 H 9.63 N 7.42 16.59

Gef.: C 61.14 H 9.05 N 6.58

Molmasse: 374, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: ($CDCl_3$)

δ ^1H: 1.11 (s), 1.33 (m) ppm

δ ^{13}C: 18.28 (q), 31.45 (t), 38.50 (t), 49.79 (s) ppm

δ ^9Be: -0.93 ppm, h(1/2) 7 Hz

5.10.12. Umsetzung von trimeren Bis(dimethylamino)beryllium mit Kohlendioxid in CH_2Cl_2 und Toluol

Da die Umsetzungen in CH_2Cl_2 und in Toluol jeweils gleich verliefen, soll hier nur die Umsetzung in Toluol beschrieben werden.

1.58 g (5.42 mmol) $(Be(NMe_2)_2)_3$ wurden in 30 ml Toluol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Durch die siedende Lösung wurde unter kräftigem Rühren aus Trockeneis erzeugtes und über Sicapent getrocknetes CO_2 im N_2-Trägergasstrom geleitet. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand (2.11 g) aus 8 ml Pentan umkristallisiert. Durch Auskristallisation bei -20 °C wurden 1.71 g (83 % für $(Me_2NCO_2Be(N_2Me_4))_2Be$) als farbloses Pulver von Schmp. 295 - 297 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{36}Be_3N_6O_4$ (379.59)

Ber.: C 44.30 H 9.58 N 22.14

Gef.: C 42.95 H 8.77 N 21.84

Molmasse: 372, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: ($CDCl_3$)

δ ^1H: 2.32 (s), 2.97 (s) ppm, quantitative Auswertung der Integrale: 2.0 : 1.0

δ ^{13}C: 41.45 (q), 43.39 (q), 162.31 (s) ppm

δ ^9Be: -0.79 ppm, h(1/2) 8 Hz, δ -0.87 ppm, h(1/2) 7 Hz

5.11. Versuche zu Kapitel 4.5.

5.11.1. Umsetzung von Diisopropylaminoberylliumchlorid mit Lithiumboranat bei RT

0.83 g (2.9 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 10 ml Ether gelöst und 5.8 ml einer 1.0 M Lösung von $LiBH_4$ in Diglyme, zusätzlich verdünnt mit 5 ml Ether, unter Rühren innerhalb 30 Min. zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen von Unlöslichen (0.25 g, 100 % für LiCl) abgefrittet. Das Filtrat wurde im Vakuum bei RT soweit wie möglich eingeengt, und die verbleibende Reaktionslösung NMR-spektroskopisch vermessen.

NMR-Daten siehe Seite 141.

5.11.2. Umsetzung von Diisopropylaminoberylliumchlorid mit Lithiumboranat bei -78 °C als NMR-Versuch

56.41 mg (0.19 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in einem ausgeheiztem und mit Argon gefüllten NMR-Rohr eingewogen und in 1.5 ml d_8-Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu der gekühlen Lösung wurden 0.38 ml (0.38 mmol) einer 1 M Lösung von $LiBH_4$ in Diglyme gegeben und nach Umschütteln sofort in den auf -80 °C gekühlten Insert des Spektrometers gebracht. Dann wurde die Umsetzung zeit- und temperaturabhängig mittels ^{1}H-, ^{9}Be- und insbesondere der ^{11}B-NMR-Spektroskopie verfolgt.

NMR-Daten siehe Seite 142.

5.11.3. Darstellung von Diisopropylaminoberylliumboranat

1.48 g (5.12 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 25 ml Ether gelöst und bei -78 °C 10.24 ml(10.24 mmol) einer 1 M Lösung von $LiBH_4$ in Diglyme, zusätzlich verdünnt mit 10 ml Ether, unter kräftigem Rühren innerhalb von 1 h zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung noch 2 h bei -78 °C gerührt, und dann langsam über Nacht auf RT gebracht. Es wurde vom Unlöslichen (0.41 g, 95 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 15 ml eingeengt. Durch Kristallistion bei -20 °C wurden innerhalb 8 Tagen 0.83 g (65 % für $(^{i}Pr_2NBeBH_4)_2$) farblose Kristalle erhalten. Diese wurden unter leichtem Erwärmen in 5 ml Pentan gelöst und bei -20 °C auskristallisiert. Nach dem Abfritten und Trocknen wurden 0.60 g farblose Kristalle erhalten, die sich bei 85 °C zersetzen.

Elementaranalyse: $C_{12}H_{36}B_2Be_2N_2$ (248.14)

Ber.: C 58.08 H 14.65 N 11.29

Gef.: C 56.46 H 9.53 N 10.59

Molmasse: 246, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.13 (d), 3.04 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.38 Hz für die Diisopropylgruppen, die BH_4-Wasserstoffe sind nicht sichtbar

δ ^{13}C: 23.53 (q) ppm, $^{1}J(C,H)$ 125 Hz, 46.31 (d) ppm, $^{1}J(C,H)$ 131 Hz

δ ^{9}Be: 7.76 ppm, h(1/2) 43 Hz

δ ^{11}B: 23.8 ppm, h(1/2) 43 Hz, ^{1}J(B,H) 82 Hz.

5.11.4. Darstellung von ^{t}Butoxi(isopropylamino)beryllium

1.72 g (5.94 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 30 ml Hexan gelöst und eine Suspension von 1.47 g (13 mmol, 10 % Überschuß) $KO^{t}Bu$ in 15 ml Hexan innerhalb von 30 Min zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT vom Unlöslichen (0.93 g, 104 % für KCl) und der verbleibende hellbraune Rückstand im Vakuum sublimiert. Bei 150 ^{o}C / 4.9 x 10^{-3} Torr wurden 1.68 g (77 % für $(^{i}Pr_2NBeBH_4)_2$) eines farblosen Festkörpers mit Schmp. 138 - 139 ^{o}C erhalten.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{23}BeNO$ (182.35)

Ber.: C 65.86 H 12.74 N 7.68 O 8.77

Gef.: C 63.47 H 11.65 N 7.08

Molmasse: 359, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.00 (d), 3.13 (sept) ppm, ^{3}J(H,H) 6.10 Hz, 1.38 (s) ppm

δ ^{13}C: 23.45 (q), 32,21 (q), 45.34 (d), 70.82 (s) ppm

δ ^{9}Be: 4.13 ppm, h(1/2) 45 Hz

5.11.5. Umsetzungen von Diisopropylaminoberylliumchlorid mit Bor- und Aluminiumhalogeniden

5.11.5.1 Umsetzung von $(^{i}Pr_2BeCl)_2$ mit BCl_3

0.84 g (2.9 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -78 °C 1 ml flüssiges BCl_3 unter kräftigem Rühren einkondensiert. Danach wurde die Reaktionsmischung noch 2 h bei -78 °C gerührt und dann innerhalb von 2 h auf RT gebracht. Das abgehende überschüssige BCl_3 wurde mit NaOH neutralisiert. Von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende dunkelbraune Rückstand aus 3 ml Pentan umkristallisiert. Es wurden 0.99 g (65 % für $^{i}Pr_2NBeBCl_4$) eines gelblichen Feststoffes erhalten, der sich bei 132 - 140 °C zersetzte.

Elementaranalyse: $C_6H_{14}BBeCl_4N$ (261.83)

Ber.: C 27.52 H 4.89 Cl 54.16 N 5.35

Gef.: C 26.58 H 4.02 Cl 53.95 N 4.98

NMR-Daten: ($CDCl_3$) siehe Tabelle S.144

5.11.5.2. Umsetzung von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ mit BBr_3

0.62 g (2.14 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei RT mit 0.47 ml (5 mmol) BBr_3 in 5 ml CH_2Cl_2 tropfenweise innerhalb 30 Min. versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel und überschüssiges BBr_3 im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende dunkelbraune Rückstand wurde

aus 9 ml Pentan umkristallisiert. Es wurden 0.98 g (58 % für $^{i}Pr_2NBeCl\ BBr_3$) eines rötlich-braunen Feststoffes erhalten, der sich bei 95 -98 °C zersetzte.

Elementaranalyse: $C_6H_{14}BBeBrClN$ (395.18)

Ber.: C 18.23 H 3.58 B 3.74 Be 2.28 Br 60.66 Cl 8.97 N 3.55

Gef.: C 17.18 H 2.87 N 3.05

Cl und Br wurden als Gesamthalogenid bestimmt. Bei einer Einwaage von 39.52 mg (0.10 mmol) wurden 0.41 mmol Halogenid gefunden.

NMR-Daten: ($CDCl_3$) siehe Tabelle S. 144

5.11.6. Umsetzung von $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ mit $AlCl_3$

0.75 g (2.59 mmol) $(^{i}Pr_2NBeCl)_2$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.69 g (5.18 mmol) frisch sublimiertes $AlCl_3$ unter kräftigem Rühren bei RT zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt, ohne daß eine Reaktion zu beobachten war. Darauf hin wurde sie für 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei das fest zugegebene $AlCl_3$ sich fast vollständig auflöste. Nach dem Abkühlen auf RT, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende gelb-braune Rückstand wurde aus 8 ml Pentan umkristallisiert. Es wurden 0.89 g (62 % für $^{i}Pr_2NBeCl\ AlCl_3$) eines blaß-gelben Feststoffes erhalten, der sich bei 115 - 117 °C zersetzte.

Elementaranalyse: $C_6H_{14}AlBeCl_4N$ (278.04)

Ber.: C 25.92 H 5.09 Cl 51.00 N 5.04

Gef.: C 24.83 H 4.18 Cl 50.73 N 4.67

NMR-Daten: ($CDCl_3$) siehe Tabelle S. 144

5.11.7. Addukt aus Diisopropylaminoberylliumchlorid und Pyridin

0.69 g (3.32 mmol) $(^iPr_2NBeCl)_2$ wurden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.70 ml (6.64 mmol) Pyridin in 5 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 15 Min versetzt, wobei eine sofortige Rotfärbung der Reaktionslösung einsetzte. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende rotbraune Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Auch bei einer 8-tägigen Aufbewahrung bei -20 °C trat keine Kristallisation ein. Das Pentan wurde daraufhin abgezogen, wobei 1.48 g (99 % für $^iPr_2NBeCl \cdot Py$) eines tief rot-braunen Feststoffes zurückblieben, der sich bei 132 - 134 °C zersetzte.

Elementaranalyse: $C_{11}H_{19}BeClN_2$ (223.78)

Ber.: C 59.04 H 8.58 Cl 15.84 N 12.52

Gef.: C 56.84 H 9.88 Cl 15.66 N 9.28

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.13 (d), 3.03 (sept) ppm, $^3J(H,H)$ 6.45 Hz

6.72 (m), 7.08)m), 8.65 (m), 8.89 (m) ppm

Auswertung der Integrale: siehe S. 159

δ ^{13}C: 24.22 (q), 45.71 (d), 124.62 (d), 138.70 (d), 148.29 (d) ppm

δ ^{9}Be: 4.82 ppm, h(1/2) 1.5 Hz

Molmasse: 441, kryoskopisch in Cyclohexan

5.12. Versuche zu Kapitel 4.6.

5.12.1. Umsetzung von Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino-beryllium mit Methanol

Da die Umsetzung bei RT und bei -78 °C das gleiche Ergebnis brachte, wird nur die bei -78 °C beschrieben.

1.23 g (4.25 mmol) $(TMP)_2Be$ wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78 °C gekühlt. Hierzu wurde unter kräftigem Rühren die Lösung von 0.17 ml (4.25 mmol) MeOH in 5 ml CH_2Cl_2 innerhalb 30 Min. getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h bei -78 °C gerührt, innerhalb von 2 h auf RT gebracht und vom Unlöslichen (0.30 g, 100 % für $Be(OMe)_2$) abgefrittet. Das Filtrat wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten für das Filtrat: ($CDCl_3/CH_2Cl_2$)

δ ^{1}H: 1.09 (s), 1.19 (s), 1.27 (m), 1.57 (m) ppm

Die quantitative Auswertung der Integrale für die Me-Gruppen ergab ein Verhältnis von 1.0 : 1.0

δ ^{13}C: 18.32, 18.71, 31.54, 34.01, 38.58, 39.47, 49.61, 50.02 ppm

Die jeweils zusammenliegenden Signale besitzen annähernd die gleiche Intensität.

$\delta\ ^{9}Be$: 15.3 ppm, h(1/2) 295 Hz

Der abgefrittete Niederschlag löste sich in keinem gängigen Lösungsmittel, so daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

Elementaranalyse: $C_4H_6BeO_2$ (71.09)

Ber.: C 33.79 H 8.52

Gef.: C 32.63 H 8.14

5.12.2. Versuch der Beryllat-Bildung an monomeren $(^{i}Pr_2N)_2Be$

5.12.2.1. mit Lithiumdiisopropylamid

Zu 3.0 ml (11.25 mmol) einer 3.75 M etherischen $BeCl_2$-Lösung in 20 ml Toluol wurde eine Suspension von 3.62 g $LiN^{i}Pr_2$ in 30 ml Hexan unter kräftigem Rühren innerhalb 2 h bei RT getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde eine Probe der vorliegenden Suspension ^{9}Be-NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte nur das Signal für $(^{i}Pr_2N)_2Be$ bei 12.7 ppm, $\nu_{1/2}$ 290 Hz. Danach wurde von der Reaktionsmischung das Hexan im Vakuum abgezogen und nochmals für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Eine bei RT entnommene NMR-Probe zeigte im ^{9}Be-NMR-Spektrum bei RT wie im HT-NMR-Spektrum nur das Signal bei 12.7 ppm für $(^{i}Pr_2N)_2Be$. Die Reaktionslösung wurde vom Unlöslichen (1.96 g, 223 % für LiCl) abge-

frittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 2.48 g eines dunkelbraunen Öles, aus dem sich 1.70 g (72 %) $(^{i}Pr_2N)_2Be$ bei Sdp. 78 - 79 °C / 5.6 x 10^{-3} Torr herausdestillieren liesen.

NMR-spektroskopische Charakterisierung: (C_6D_6)

δ ^{1}H: 1.06 (d), 2.92 (sept) ppm, $^{3}J(H,H)$ 6.35 Hz

δ ^{13}C: 26.11 ((q), 47.33 (d) ppm

δ ^{9}Be: 12.7 ppm, h(1/2) 290 Hz

5.12.2.1. mit Lithiumdimethylamid

1.14 g (5.44 mmol) frisch hergestelltes $(^{i}Pr_2N)_2Be$ wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei RT unter Rühren mit einer Suspension von 0.28 g $LiNMe_2$ in 13.5 ml Hexan innerhalb von 30 Min. versetzt. Das danach aufgenommene ^{9}Be-NMR-Spektrum zeigte nur das Signal für $(^{i}Pr_2N)_2Be$ bei δ = 12.7 ppm. Nach dem Abziehen des Hexan's im Vakuum wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt und danach erneut das ^{9}Be-NMR-Spektrum bei RT und 90 °C aufgenommen, die jedoch nur das Signal für $(^{i}Pr_2N)_2Be$ zeigten.

5.12.3. Umsetzung von Berylliumchlorid-Etherat mit Lithium-^{t}butylamid

Zu 2.5 ml (9.75 mmol) einer 3.90 M etherischen $BeCl_2$-Lösung in 15 ml Ether wurde bei RT unter Rühren die Suspension von

1.54 (19.50 mmol) $LiNH^tBu$ in 25 ml Hexan innerhalb von 2 h getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde vom Unlöslichen (0.83 g, 100 % für LiCl) abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 1.43 g eines braunen Rückstandes, der im Vakuum sublimiert wurde. Bei 95 °C / 4.2×10^{-3} Torr wurden 0.79 g (53 % für $(^tBuNH)_2Be$) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 105 - 107 °C erhalten.

Elementaranalyse: $C_8H_{20}BeN_2$ (153.31)

Ber.: C 62.67 H 13.18 N 18.28

Gef.: C 59.74 H 12.23 N 17.72

Molmasse: 458, kryoskopisch in Cyclohexan

NMR-Daten: (C_6D_6)

δ ^1H: 1.33 (s), 1.46 (s),

Die quantitative Auswertung der Integrale ergibt ein Verhältnis von 2.1 : 1.0

δ ^{13}C: 34.61, 36.08, 49.90 ppm, Intensität: 2:1:1

δ ^9Be: 1.24 ppm, h(1/2) 12 Hz, 8.7 ppm, h(1/2) 90 Hz.

6 Literaturverzeichnis:

1) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie, Verlag de Gruyter, 91. - 100. Auflage 1985, S. 897

2) J.A. Campbell, Lehrbuch der allgem. Chemie, Verlag Chemie 1. Auflage 1975, S. 1124

3) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie, Verlag de Gruyter, 91. - 100. Auflage 1985, S. 926

4) E.L. Head, C.E. Holley und S.W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 79, 3687, (1957

5) J.L. Atwood und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 91, 4426, (1969)

6) P.A. Akishin und V.P. Sindonev, Kristallografiya 2, 475, (1957)

7) R.E. Rundle und P.N. Lewis, J. Chem. Phys. 20, 132, (1952)

8) D. Schlosser, Diplomarbeit, Universität München 1982

9) R. Fricke und r. Röbke, Z. allg. u. anorg. Chem. 170, 27, (1928)

10) G.E. Coates und f. Glockling, J. Chem. Soc. 22, (1954)

11) R.A. Kovar und G.L. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 92, 5067, (1970)

12) H. Nöth, R. Staudigel und H.U. Wagner, J. Inorg. Chem. 21, 706, (1982)

13) D.F. Gaines, K.M. Coleson und D.F. Hillenbrand, J. Mag. Res. 44, 84, (1981)

14) C. Brevard und P. Granger, Handbook of High-Resolution Multinuclear-NMR, Verlag Wiley & Sons 1981, S. 87, S. 89

15) R.K Harris und B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, Verlag Academic Press 1978, S. 190

16) H. Bürger, Ch. Forker und J. Goubeau, Monatshefte, 69, 597, (1965)

17) N. Turova et al., Zhur. Neorg. Khim, 5, 94, (1960)

18) S. Weber, Dissertation Universität München 1984

19) H. Nöth und D. Schlosser, J. Inorg. Chem. 22, 2700, (1983)

20) G.E. Coates und A.H. Fishwick, J. Chem. Soc. (A) 49, (1966)

21) R.A. Anderson und G.E. Coates, J. Chem. Soc. Dalton Tran. 1171, (1974)

22) G.E. Coates und M. Tranah, J. Chem. Soc. (A) 236, (1967)

23) N.A. Bell, G.E. Coates und J.W. Emsley, J. Chem. Soc. (A) 49, (1966)

24) G.E. Coates und A.H. Fishwick, J. Chem. Soc. (A) 1199, (1967)

25) R.K. Harris und B.E. Mann, NMR and ther Periodic Table, Verlag Academic Press 1978, S. 285

26) J. Mounier, R. Lacroix und A. Potier, J. Organomet. Chem. 21, 9, (1970)

G.E. Coates und F. Glockling, J. Chem. Soc. (A) 2526, (1954)

27) H. Nöth und P. Konrad, Chem. Berichte 116, 3552, (1983)

28) H.v. Wartenberg, Z. Anorg. Chem. 252, 136, (1903)

29) A.W. Zachariasen, Z. Phys. Chem. 119, 210, (1929)

30) G.E. Coates und A.H. Fishwick, J. Chem. Soc. (A) 635, (1968)

31) G. Urbian und H. Lecombe, Compt. Rend. 133, 874, (1901)

32) W.H. Bragg und G.T. Morgan, Prog. Roy. Soc. 104, 437, (1923)

33) Die NN- und BeBe-Bindungsabstände wurden mit Hilfe des Solid-State-Software-Programmes ML 11, SSW und SWS von Texas-Instruments berechnet

34) R.A. Anderson und G.E. Coates, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1729, (1974)

35) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe "NMR-Principles and Progress", Herausgeber: H. Diehl, E. Fluck und R. Hesfeld, Springer Verlag Heidelberg 1978

36) G.E. Coates und A.H. Fishwick, J. Chem. Soc. (A) 477, (1968)

37) N.Y. Turova, A.V. Novesolova und K.N. Semenenko,
Zh. Neorg. Khim. 4, 550, (1959)

38) M. Arora und R.C. Mehrotra, Ind. J. Chem. 7 399, (1969)

Lebenslauf

05. Mai 1953	geboren in Göggingen bei Augsburg
Eltern	Ernst Schlosser, Rentner Elsa Schlosser, geb. Götz, Hausfrau
September 1959 bis Juli 1966	Besuch der Volksschule in Göggingen
September 1966 bis Juli 1970	Besuch der Staatlichen Realschule in Bobingen, Zeugnis der "Mittleren Reife"
September 1970 bis Juli 1973	Chemielaborantenlehre bei der HOECHST AG im Werk Bobingen, Gehilfenbrief der IHK
Oktober 1973 bis März 1976	Besuch des Bayernkolleg Augsburg, Erwerb der "Allgemeinen Hochschulreife"
April 1976 bis Juni 1977	Grundwehrdienst bei der ABC-Abwehrkomp. 10 und dem ABC-Abwehr-Lehrbataillon 220
November 1977	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
November 1980	Ablegen der mündlichen Diplomvorprüfung
Februar 1982	Ablegen der mündlichen Diplomhauptprüfung
März 1982 September 1982	Anfertigen der Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Nöth am Institut für anorg. Chemie der Universität München
seit November 1982	Anfertigen der Doktorarbeit unter gleicher Leitung
seit 16. Juli 1976	Verheiratet mit Waltraud Schlosser, geb. Seidl
06. November 1978	Geburt unseres Sohnes Martin